

【緒言】アクチノイドイオンの溶液中における挙動を正確に把握することは、使用済核燃料の再処理における湿式分離工程の高度化や地中・水圏でのイオンの移行予測などにとって重要な課題である。イオンの溶液内挙動は、その溶存化学種、酸化還元、錯形成などの共存物質との相互作用に影響される。アクチノイドのうち、U, Np, Pu は、水溶液中で3価から6価(溶液条件によっては7価)の種々の原子価をとり、更に共存物質との相互作用の強さが原子価ごとに大きく異なるため、その挙動把握が一層重要である。

アクチノイドイオンの電解による酸化還元の研究は、主にイオンが比較的安定に溶存する酸性溶液中で行われてきた。しかしながら、ジオキソイオンの金属-酸素結合の開裂あるいは形成を伴う5価(AnO_2^+)/4価(An^{4+})間の酸化還元は溶液中の H^+ イオンの影響を受けやすいため、低酸性度溶液中では、酸性溶液中とは異なる挙動をとると予測できる。本発表では弱酸性～中性溶液中のアクチノイドの電気化学的な酸化還元について調べた結果を報告する。

【実験】グラッシーカーボン (GC) 繊維を作用極とするカラム電極[1]を用いて、試料溶液を一定速度で送液しながら、各種酸化状態のアクチノイドイオンをフロー電解し、電解電位(E)と電流の関係を記録した。白金黒付 GC (Pt/GC) を作用極とするカラム電極は、GC カラム電極に塩化白金酸溶液を流しながら+0.3～-0.5V の範囲で電位掃引を繰り返すことにより GC 繊維上に白金黒を電析させて作製した[2]。

【結果・考察】図1は、 UO_2^{2+} のフロー電解で得られた、 E と酸化還元反応量との関係曲線である。フロー電解では、被電解物質であるアクチノイドイオンの溶液濃度(c)、溶液の流速(f)及び電極反応に関与する化学量論電子数(n)を用いて、次式により電解電流(i)を記述できる。

$$i = nFcf \quad (1)$$

ここで F はファラデー定数である。図1の縦軸の n は、実測した i から式(1)に基づき求めた。

GC カラム電極を用いた場合、pH2.77の溶液では UO_2^{2+} の二電子還元波(曲線1)が観測された。同様の還元波はより高酸性度溶液中でも観測され、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への一電子電極還元とそれに引き続く UO_2^+ の不均化反応によると考えられる。曲線1の還元電位は、1M 過塩素酸溶液中でのそれに比べて約0.1V 負電位側にシフトしている。これは、酸性度の低下に伴い、不均化反応速度が低下したためであると考えられる。

pH3.76の溶液中では還元電位が更に負電位側にシフトするとともに、限界電流が低下し、 $n=1.5$ の還元波を観測した(曲線2)。二電子還元とならない理由は、試料溶液のカラム電極内の滞在時間に比べて不均化反応速度が小さいため、試料溶液がカラム電極内を通過する間に4価への還元が完了しないためであると考察した。

Pt/GC 電極を用いた場合、 NpO_2^+ の還元では電極触媒反応により過電圧が低減される[2]が、 UO_2^{2+} の還元(曲線3)では、GC カラム電極との差はほとんどない。低酸性溶液中ではPt表面への還元的水素吸着反応が抑制され、 UO_2^+ は電極還元されないためと考察した。

[1] H. Aoyagi, et al., Anal. Chim. Acta, 538 (2005) 283.

[2] Y. Kitatsuji, et al., Electrochim. Acta, 74(2012)215.

Redox of actinide ions under weak acidic conditions

KITATSUJI, Y., MAGARA, M., KIMURA, T., KIHARA, S.

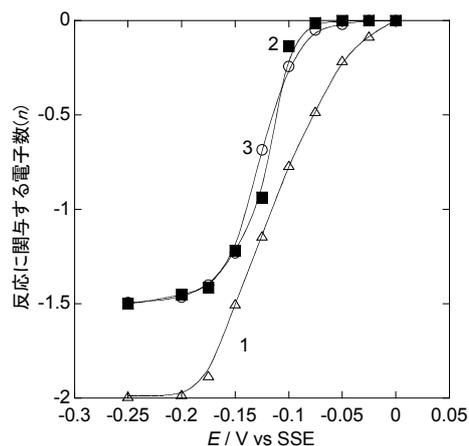


図1 フロー電解による UO_2^{2+} 還元の電位依存性

試料溶液: 1mM UO_2^{2+} + 1M (Na,H)ClO₄, (1)pH2.77, (2)pH3.76, (3) pH3.76. 電極: (1,2) GC, (3)Pt/GC

【緒言】 錯生成していないフリーの金属イオン濃度を直接測定できるイオン選択性電極(ISE)を用いる滴定法は、金属イオン-フミン物質(以下、HS)錯体の見かけの錯生成定数の測定に有用である。今回本法により、国際腐植物質学会が頒布するフミン酸およびフルボ酸と Eu(III)との錯生成定数について、pH, 金属ならびに HS 濃度依存性を検討した。

【実験】 Eu(III)と bis-diphenylphosphoryl methane(BDPPM)、tetra-phenylborate(TPhB⁻)の錯体 Eu(BDPPM)₃·3TPhBを 10⁻³ mol/L (M) 含むニトロベンゼン溶液を液膜としたISEを作製した(図1)ところ、電位差*E*と金属濃度[Eu³⁺]の間に、 $E [mV] = a \log[Eu^{3+}] + b$ (*a, b*は定数) (1)の関係が、*I*=0.1(NaCl)でlog[Eu³⁺]=-3~-5.3、*I*=0.01でlog[Eu³⁺]=-3~-6の範囲で成り立つことを確認した。滴定実験では、Eu総濃度[Eu]_{ini}が既知である溶液に既知濃度のHS溶液を0.1mlずつ滴下し、電位が十分安定する滴下5分後毎に、*E* [mV]の値から[Eu³⁺]を決定した。滴定中はpH、温度(25°C)を一定に保ち、スターラで攪拌した。

【結果と考察】 HSとEu(III)の見かけの錯生成定数β_{app}は解離官能基濃度[R⁻](eq/L)、錯生成したEu濃度[EuL]により、

$\beta_{app} = [EuL] / ([Eu^{3+}][R^{-}])$ (2)で表わされる。HSの解離度αおよび総官能基濃度C_R(eq/L)とすると物質収支より、

$$[Eu]_{ini} = [Eu^{3+}] + [EuL] \quad (3) \quad \text{および} \quad [R^{-}] = (C_R - 3[EuL])\alpha \quad (4)$$

の関係が成り立つとすると、(2)式よりβ_{app}が求まる。pH 4付近、*I* = 0.1、0.01におけるβ_{app}を図2に示す。HSの不均質性のため、一般に[Eu]_{ini}に対するC_Rが高いとβ_{app}が大きくなる傾向があると考えられ、別途溶媒抽出法(Extr.)により同様の液性条件で求めたβ_{app}値(図2左)はその傾向を示すことが分かった。

SSE1	Inner solution	Liquid membrane (nitrobenzene)	Test solution	SSE2
Ag AgCl 0.1M LiCl	10 ⁻³ M Eu ³⁺ pH 2 (HCl)	10 ⁻³ M Eu(BDPPM) ₃ ·3TPhB +10 ⁻² M BDPPM	xM Eu ³⁺ + humic substance <i>I</i> = 0.1, 0.01 (NaCl)	Ag AgCl 0.1M LiCl

図1 ISEの構成

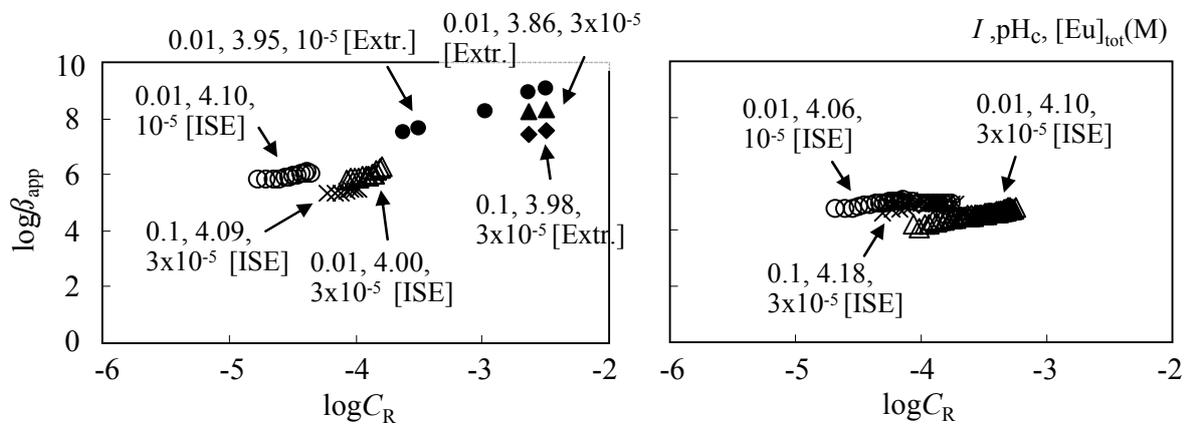


図2 ISEによるβ_{app}の測定結果

(左) Eliot soil humic acid 1S102H, (右) Suwanee river fulvic acid 1S101F, IHSS.

【緒言】使用済核燃料の再処理等における U(VI)の分離は、U(VI)と特定の化合物との錯形成の違いを利用して分離されている。それゆえ、U(VI)錯体の溶液中での構造及び反応性を知ることは、より効率的な U(VI)分離用抽出剤や沈殿剤の設計のために必要不可欠な基礎的知見である。特に、硝酸ウラニル(VI)錯体の構造及び反応性に関する研究は、硝酸水溶液からの U(VI)の分離を考える際に最も重要な知見の一つである。しかし、これまで非水溶媒中における硝酸ウラニル(VI)錯体の構造及び配位子の反応性についてはあまり議論されてない。本研究では、結晶構造が明らかになっているピロリドン誘導体(NRP)を配位子とする硝酸ウラニル(VI)錯体を用いて、非水溶媒中での構造、特に NO₃⁻の解離の有無及び NRP の反応性について NMR を用いて明らかにすることを目的とした。

【実験】UO₂(NO₃)₂(NRP)₂ 錯体及び UO₂(¹⁵NO₃)₂(NRP)₂ 錯体は既知の方法で合成した[1]。NRP として *N*-メチル-2-ピロリドン(NMP), *N*-シクロヘキシル-2-ピロリドン(NCP), *N*-ドデシル-2-ピロリドン(NDP)を用いた。NMR スペクトル測定は JEOL 製の JNM ECX 400 FT NMR を用いて行い、溶媒として CD₂Cl₂を用いた。

【結果及び考察】UO₂(NO₃)₂(NRP)₂ を溶解した CD₂Cl₂ 溶液の ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR スペクトルを 25°C から -90°C の温度範囲で測定した。その結果、いずれの温度においてもフリーの NRP 及び NO₃⁻に帰属されるシグナルは観測されなかった(Fig. 1)。しかし、-40°C 以下の温度範囲で、配位した NRP のカルボニルの ¹³C, アルキル基の ¹H, NO₃⁻の ¹⁵N に由来する新たなシグナルが高磁場側に観測され、その強度は温度と共に変化した。これらの結果から、UO₂(NO₃)₂(NRP)₂ は構造異性体を有し、かつ平衡状態にあると示唆された。各 NMR シグナルの面積比から平衡定数を求めた。25°C における平衡定数及び熱力学パラメーターはそれぞれ、UO₂(NO₃)₂(NCP)₂ で $K(25^\circ\text{C}) = 8.1 \times 10^{-2}$, $\Delta H = -4.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -36 \pm 3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と算出された。更に、UO₂(NO₃)₂(NRP)₂ を溶解した CD₂Cl₂ 溶液に種々の濃度の NRP を添加して同様の測定を行った。その結果、フリーの NRP が存在する条件下においても同様の現象が観測された。更に本研究では、反応性の研究として、NRP の配位子交換反応をラインブロードニング法により調べた。構造異性体の存在量が十分少ない温度範囲において、フリーの NRP と配位した NRP の交換反応を Two-site として擬一次速度定数(k_{obs})を求めた。その結果、 k_{obs} は NRP 濃度に依存して変化することが分かった。25°C における 2 次の速度定数及び活性化パラメーターそれぞれ UO₂(NO₃)₂(NCP)₂ 系において、 $k_{ex}(25^\circ\text{C}) = 1.47 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = -25.4 \pm 4.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -79.9 \pm 8.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求まった。

[1] Tamas R. Varga, et al, *Inorganica Chimica Acta*, **342**, 291-294 (2003)

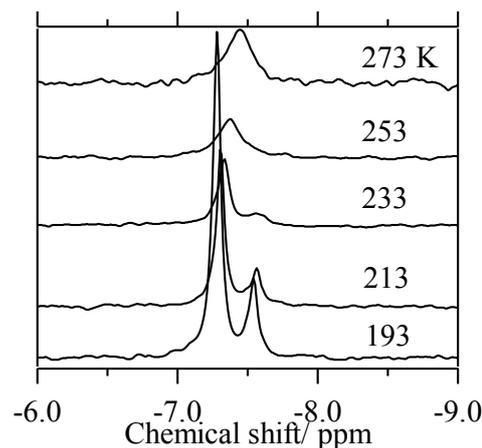


Fig. 1 種々の温度で測定された UO₂(¹⁵NO₃)₂(NCP)₂ (0.0901 M) を溶解した CD₂Cl₂ の ¹⁵N NMR スペクトル

Structural and kinetic studies on U(VI) nitrate complexes with *N*-alkyl-2-pyrrolidone in non-aqueous solutions

SATO Y., ARAI T., IKEDA Y.

【緒言】ジアミド系化合物は、高レベル放射性廃棄物に含まれる 3 価のマイナーアクチノイド(MA)とランタノイド(Ln(III))の溶媒抽出による分離に有効であるとして研究されている。図 1 に示す DOODA は、高濃度硝酸領域において、MA と Ln(III) に対して高い抽出分配比を示す。^[1]しかし、 $\log[D]-\log[DOODA]$ プロットの傾きから得られる化学量論を満たす抽出化学種の構造や性質は明らかにされていない。そこで本研究では、単結晶 X 線結晶構造解析により解析した固体構造及び、¹H-, ¹³C-, ¹⁵N- NMR により解析した溶液中の構造について検討した。

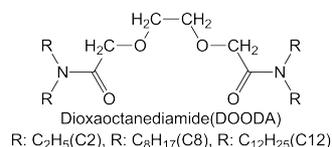


図 1 DOODA の構造

【実験】固体錯体は、酢酸エチル中にて $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, n=5-6) 及び DOODA を混合・結晶析出・再結晶し、単結晶 X 線構造解析(Rigaku RAXIS RAPID)により構造を決定した。溶液中の錯体構造の解析には、 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La, Eu, Lu) と DOODA を溶解したアセトニトリル溶液を用い、¹H-, ¹³C-, ¹⁵N- NMR (JEOL ECX-400)により、濃度比の変化及び温度変化に対するシグナルの変化を測定した。

【結果と考察】図 2, 3 に Ln(III)-DOODA の結晶構造を示す。軽 Ln(III)(Ln=La, Ce)と重 Ln(Ln= Nd, Sm, Eu, Gd, Er)では、異なる結晶構造を有するという結果を得た。一方、NMR を用いた溶液構造解析では、濃度比([Ln]:[DOODA-C2])が 1:1 以下と 1:2 以上で異なる構造であることが示唆された。La(III)-nitrate と DOODA の ¹H NMR スペクトルは、1:1 比まではシャープなシグナルを示す。

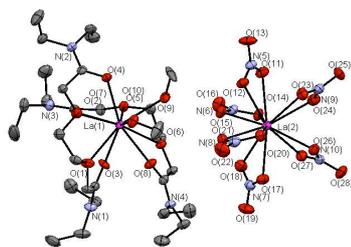
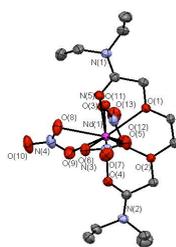


図 2 La(III)錯体の ORTEP 図

図 3 Ln(III)錯体の ORTEP 図
(Ln= Nd, Sm, Eu, Gd, Er)

これは、DOODA 分子が C_2 対称性を維持して配位した 1:1 錯体の形成を示す。その構造は、結晶で得られた図 3 のように、1 分子の DOODA が 4 つの O 原子で 4 座で配位した構造であると考えられる。1:2 比以上では、 H_a , H_b 位置のシグナルのブロードニングが起こる。これらは、低温測定においてもシグナルが分離しないことから、NMR タイムスケールに対して非常に速い化学交換の存在を示す。238 K における常磁性の Eu(III)-nitrate と DOODA の ¹H NMR スペクトルからは、La(III)-nitrate と同様に、1:1 比以下では 1:1 錯体の形成が示された。1:2 比以上では、1:2 錯体のみ形成を示すシグナルとフリーのシグナルが得られた。各種スペクトル解析により、1:2 錯体は、(i)DOODA が 2 つの O 原子のみで非対称な構造で配位し、(ii)2 分子の DOODA が錯体分子内で対称位置に存在し、(iii)¹H 2D EXSY から図 4 に示すような内部交換をしていることが示唆された。以上のような観点から、溶媒抽出で示される化学量論と Ln(III)-DOODA 錯体の構造の関係に関して報告する。

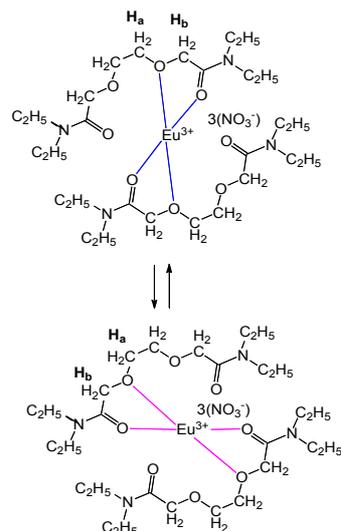


図 4 Eu(III)-DOODA 1:2 錯体の溶液中構造

[1] Y. Sasaki et al., *Solv. Extr. Ion Exch.*, 28, 335-349 (2010)

【緒言】使用済核燃料からマイナーアクチノイド(MA)を相互分離し、これら MA を核燃料として用いることにより MA の長期保管・管理の課題を解決できるものと期待されている。¹⁾そこで、本研究では Am 及び Cm の相互分離に関する研究の一環として、HNO₃/AcOH 混合溶液中で、多孔質ベンゾイミダゾール型陰イオン交換樹脂を用いて、MA に化学的性質が類似した希土類元素(REE)の分離実験を行い、その分離挙動について考察した。

【実験】樹脂高 10.0 cm、カラム体積 9.3 mL(L = dm³)となるように多孔質ベンゾイミダゾール型陰イオン交換樹脂(以下、AR-01 型樹脂と略す)をポリプロピレン製カラム(ムロマチテクノス社製)に充填した。旭化成社製 AR-01 型樹脂は Styrene-divinylbenzene の骨格で構成されており、その官能基は柔らかいルイス塩基である 4-(1-methylbenzimidazole-2-yl)phenyl 基と陰イオン交換能を持つ 4-(1,3-dimethyl-benzimidazole-2-yl)phenyl 基を併せ持った構造を持っている。移動相は MeOH 及び 1 M HNO₃(M = mol/L)の体積比がそれぞれ 2 : 8 及び 8 : 2 となるように調製した。H₂O は全てイオン交換水(15.0 MΩ・cm 以上)とした。所定条件の移動相 100 mL をカラムに流すことにより AR-01 型樹脂を NO₃ 型へ変換した。送液ポンプは ATTO 社製 SJ-1211H 型を用いた。配管は耐薬品性に富むサンゴバン社製チューブ(内径: 0.79 mm、外径: 3.97 mm)を使用した。上記で述べたカラムのコンディショニングが完了した後、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu 及び Gd の計 7 種類の 3 価の REE([REE] = 1 mM)を含む HNO₃/MeOH 混合溶液 1 mL をカラムに投入し、室温で REE の分離実験を実施した。溶出液は 3 mL 毎にフラクションコレクター(ADVANTEC 社製 CHF100AA 型)を用いて採取した。分取した各溶液中に含まれる REE の定性定量分析は ICP-MS(Agilent 社製 7700 型)分析法により行った。

【結果と考察】HNO₃/MeOH 混合系で AR-01 型樹脂による REE の分離実験を行った。その結果、移動相の体積比が 2(MeOH) : 8(1M HNO₃)となる条件下では REE は全く分離しないが、その体積比が 8 : 2 であれば、各 REE を相互分離できることがわかった(Figure 1)。また、各 REE の保持時間は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu 及び Gd の順で、107, 70, 45, 28, 13, 11, 10 となることがわかった。以上の結果から、AR-01 樹脂は Am 及び Cm の相互分離に適用できる可能性を持っていることがわかった。それ故、本発表では AcOH の物理化学的性質(誘電率、粘度、疎水性)、AR-01 樹脂及び REE の化学形態並びにその電子状態に注目し、AR-01 樹脂による REE の分離機構について詳細に検討した結果を報告する。

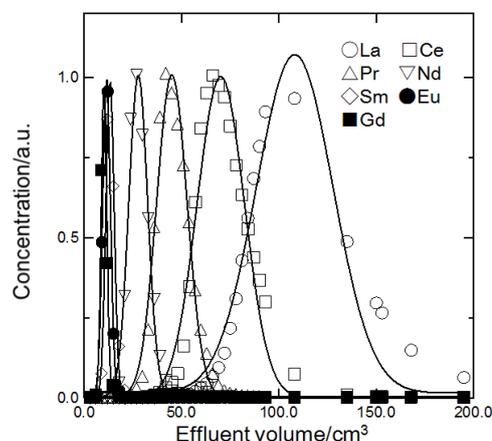


Figure 1. Chromatograms of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd species with AR-01 in 20 % HNO₃ and 80 % MeOH mixed solvent

【参考文献】(1) Suzuki, T., Otake, K., Sato, M., Ikeda, A., Aida, M., Fujii, Y., Hara, M., Mitsugashira, T., Ozawa, M., “Separation of americium and curium by use of tertiary pyridine resin in nitric acid/methanol mixed solvent system”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **272**, 257-262 (2007)

【謝辞】本研究は科学研究費補助金(B)(No. 23360423)の助成を受けたものである。

Innovative separation of rare earth elements with high-porous benzimidazole type anion-exchange resin in nitric acid/alcohol mixed solvent system
TOMOBUCHI, Y., TACHIBANA, Y., NOMURA, M., SUZUKI, T..

3A06

複素環二座配位子及びヒドロキシアルキルカルボン酸を用いた Eu と Am の溶媒抽出

(阪大院理¹、阪大 RI セ²)○江口舞¹、吉村崇²、篠原厚¹

【緒言】 +3 価のアクチノイドとランタノイドは、化学的性質が類似しているため、相互分離が困難である。本研究では、 π 電子受容能を持つ複素環配位子及びランタノイド同士/アクチノイド同士の相互分離剤としてよく用いられるヒドロキシカルボン酸に注目した。+3 価のアクチノイドとランタノイドを溶媒抽出分離するために、長鎖アルキル基を持つヒドロキシカルボン酸イオンと分子内水素結合能を持つ複素環二座配位子を用いて、 ^{152}Eu と ^{241}Am の溶媒抽出を行った。

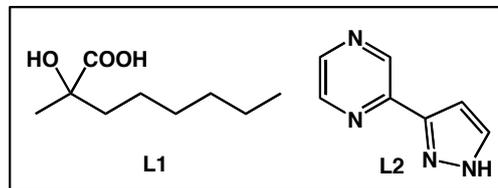


図 1 使用した抽出剤の構造

【実験】抽出剤にはヒドロキシカルボン酸として 2-Hydroxy-2-methyl-octanoic acid (**L1**)を、二座の複素環配位子として 3-(2-pyrazinyl)pyrazole (**L2**)を用いた。(図 1) 各 pH において酢酸イオン濃度が 0.1 M もしくは 0.01 M の緩衝液を調製し、これを水相溶液に用いた。また、有機相溶液には、10 mM の **L1** を含む 1-octanol 溶液を用いた。 ^{241}Am 及び ^{152}Eu の分配比(D)は、室温で水相及び有機相の溶液を 1 : 1 の体積比で混合し、24 時間振盪させた後、両相を分取し、放射線測定することで算出した。硝酸/硝酸ナトリウム水溶液と **L1** 及び **L2** を含む 1-octanol 溶液での抽出実験も行った。

【結果と考察】 図 2 に酢酸/酢酸ナトリウム緩衝溶液の各 pH における ^{241}Am 及び ^{152}Eu の分配比をプロットした結果を示す。各 pH において、 ^{152}Eu の分配比は ^{241}Am の分配比に比べて大きいことが分かった。 ^{152}Eu では、酢酸イオンの濃度が 0.01 M の方が 0.1 M のものに比べて分配比が大きい。これは、錯体を形成する際に **L1** と酢酸イオンが競合し、酢酸イオンの濃度が高いほど、**L1** が結合しにくくなったためと考えられる。0.01, 0.1, 1 M の硝酸イオンの条件下(pH=1.8-2.5)で **L1** による ^{241}Am と ^{152}Eu の溶媒抽出挙動を調べたところ、各条件において、 ^{152}Eu の分配比は ^{241}Am の分配比に比べて大きく、 ^{241}Am 、 ^{152}Eu 共に分配比は、硝酸イオン濃度にはほとんど影響されなかった。10 mM の **L1**、3.3 mM の **L2**、0.1 M の硝酸イオンを含む溶液(pH=2.12)での分配比を求めたところ、10 mM の **L1**、0.1 M の硝酸イオンを含む溶液(pH=2.55)に比べて ^{241}Am 、 ^{152}Eu 共に分配比の向上が見られた。これは、**L1** と共に **L2** が金属イオンに結合し、共同抽出されたためと考えられる。

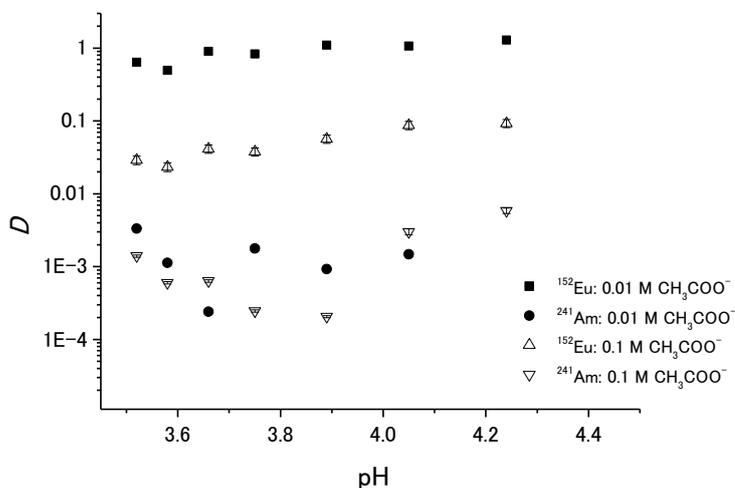


図 2 pH に対する分配比

Solvent extraction of Eu and Am using heterocyclic bidentate ligand and hydroxyalkylcarboxylic acid
Eguchi, M., Yoshimura, T., Shinohara, A.

【緒言】高レベル放射性廃棄物(HLW)の再処理過程で生成するマイナーアクチノイド(MA)とランタノイド(Ln)を含む硝酸水溶液からの MA 選択抽出により, 廃棄物の地層処分量の削減や保管期間の短縮等が期待できる。我々は, MA と Ln のわずかなソフト性の違いを認識する MA 抽出剤である TPEN に疎水性官能基を導入することにより (PyOC4), TPEN では抽出不可能であった pH 3 以下の Am, Eu 混合硝酸水溶液からの Am 抽出分離に成功している ($SF_{Am/Eu} = 91$ at pH 3.02)¹⁾。本発表では, 更に疎水性を高めた TPEN 誘導体の合成, 及び Am, Eu の代替金属として Cd (ソフト性大), Zn (ソフト性小) を用いた溶媒抽出実験結果を報告する。

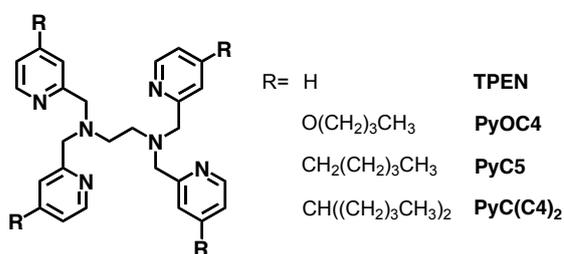


Fig. 1 Structures of hydrophobic TPEN derivatives.

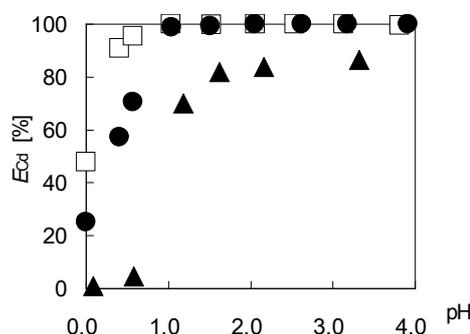


Fig. 2 Dependence of pH on extraction of Cd²⁺ with PyOC4 (▲), PyC5 (●) and PyC(C4)₂ (□).

【実験】ピリジン環の4位に *n*-ペンチル基を有する PyC5, および 1-ブチルペンチル基を有する PyC(C4)₂ を新規合成し, Cd²⁺ 及び Zn²⁺ の抽出実験を行った。水相は金属イオンを 1.0 mM 含む水溶液を, HNO₃ によって任意の水素イオン濃度にし, NH₄NO₃ によってイオン強度を 0.10 M に調製して用いた。有機相には抽出剤を 1.0 mM 含む CHCl₃ 溶液を用いた。水相および有機相を 1.5 mL ずつ混合し 24 時間振とうした後, 水相の金属濃度を ICP 発光分析装置により測定し, 抽出剤の性能を評価した。

【結果および考察】既往の抽出剤である PyOC4 と今回合成した PyC5, PyC(C4)₂ の Cd²⁺ の抽出結果を Fig. 2 に示す。PyOC4 は pH 2 以上で高い抽出率を示したが, pH 1.5 付近で抽出率が下がり, pH 0.5 付近では抽出率が 5% 以下となるなど pH 1 以下の水相からの金属抽出率は非常に低かった。一方, PyC5, PyC(C4)₂ は pH 1 においても 100% 近くの抽出率を維持し, pH 0.5 付近の抽出率は PyC5 が 70%, PyC(C4)₂ が 95% となった。

また Cd²⁺ と Zn²⁺ の混合溶液からの Cd²⁺ の抽出分離試験を行った。アルキル化 TPEN 誘導体は pH 1 以下の酸性の水相から Cd²⁺ を選択的に抽出分離することができた。特に, PyC(C4)₂ は pH 0.5 付近において Zn²⁺ に対する Cd²⁺ の分離能が高かった ($SF_{Cd/Zn} = 95$)。

以上の結果より, アルキル基を導入し疎水性を高めた TPEN 誘導体は, pH 0~1 付近の酸性水溶液からソフト性の高い金属を選択的に抽出できることが明らかになった。

1) T. Matsumura, Y. Inaba, A. Mori, K. Takeshita, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **47**, 123-126 (2010).

疎水性及び親水性新規ジアミド化合物を併用する抽出クロマトグラフィによるランタノイドの分離特性 –Am と Cm の相互分離を目指して–
(東北大院・工¹, 原子力機構²) 山西 慧¹, 〇臼田 重和¹, 三村 均¹, 新堀 雄一¹, 佐々木 祐二²

【緒言】疎水性及び親水性新規ジアミド化合物を併用する三価マイナーアクチノイド(MA: Am, Cm)相互分離技術開発の一環として、ランタノイド(Ln)の分配係数(K_d)を測定し、抽出クロマトグラフィによる Ln の分離特性を評価する*。固相に疎水性ジアミド化合物(DGA 及び DOODA 系抽出剤¹⁾)を SiO₂-P 担体に含浸した吸着剤、液相に親水性ジアミド化合物を添加した硝酸溶液を用いて、Ln(III)の分離特性に及ぼす相乗効果を調べる。特に、Am, Cm と類似していると思われる Nd, Sm 付近の Ln(III)の吸着挙動に注目する。

【実験】疎水性ジアミド抽出剤として、TODGA (N,N,N',N'-tetraoctyl-1,3-oxapentane-1,5-diamide) 及び DOODA(C8) (N,N,N',N'-tetraoctyl-3,6-dioxaoctane-1,8-diamide)化合物を調製し、これを粒径約 60 μm の SiO₂-P に担持させて 2 種類の吸着剤を合成した。親水性錯形成剤として、TODGA 吸着剤には 0.05~0.5 M DOODA(C2) (N,N,N',N'-tetraethyl-3,6-dioxaoctane-1,8-diamide)を、DOODA(C8)吸着剤には 0.005~0.03 M TEDGA (N,N,N',N'-tetraoctyl-1,3-oxapentane-1,5-diamide)をそれぞれ 0.1~3 M 硝酸溶液に添加して用いた。吸着・分離特性は、バッチ及びカラム法により、10 ppm Ln(III)溶液を試料溶液として、いずれも温度 25°C で評価した。

【結果と考察】TODGA吸着剤では、 K_d 値は軽~中領域のLnにおいては元素番号が増す程増加した。また、硝酸濃度の低下及びDOODA(C2)の濃度の増加とともに低下した。Nd~Tb付近の K_d 値の範囲は増大し、分離の向上が確認できた(分離係数 $S_{(Sm/Nd)}$: ≈ 3)。一方、DOODA(C8)吸着剤では、 K_d 値はLnの元素番号が増すと一般に減少する傾向にあった。また、TEDGAを含むと中Ln付近で顕著に低下し、有効な相乗効果が発現した結果となった($S_{(Nd/Sm)}$: ≈ 3)。TODGA吸着剤の場合と異なり、 K_d 値の範囲はTEDGAの濃度が低い方が大きかった。これらのバッチ実験の結果から、TODGA吸着剤では展開液を 0.05 M DOODA(C2)/0.1 M 硝酸溶液、DOODA(C8)吸着剤では展開液を 0.005 M TEDGA/3 M 硝酸溶液とし、カラム実験を試みた。後者の例を図1に示す。まずTb, Gd, Eu, Smが、その後Ndが溶離した。一方、前者のTODGA吸着剤ではNd, Sm, Eu, Gdの順に溶離した。いずれもAmとCmの良好な相互分離が期待できる。

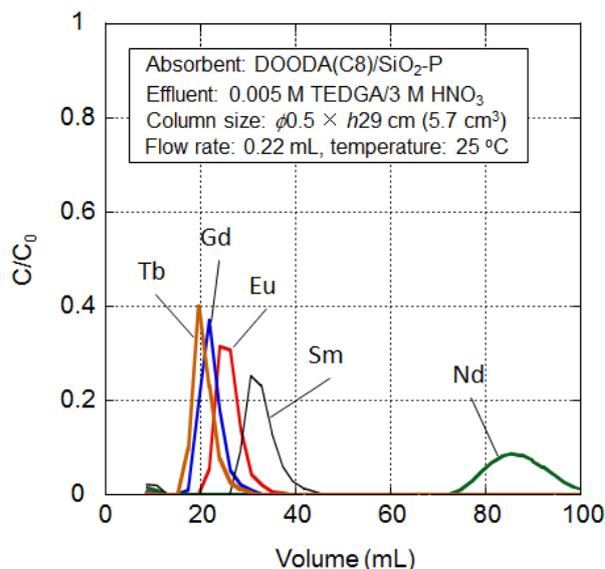


図1 親水性 TEDGA を含む硝酸溶液による DOODA(C8)吸着剤を用いた Ln(III)のクロマト展開 (C_0 : 吸着前の初期 Ln 濃度、 C : 吸着後の溶液中の Ln 濃度)

*本報告の一部は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成 23 年度「疎水性、親水性新規ジアミド化合物による MA 相互分離技術開発」の成果を含みます。

1) Y. Sasaki *et al.*, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **18**, p.93-101 (2011).

Separation properties of lanthanides by extraction chromatography using the novel hydrophilic and lipophilic diamide compounds –With the aim at mutual separation between Am and Cm–
YAMANISHI, K. USUDA, S., MIMURA, H., NIIBORI, Y., SASAKI, Y.

3B01

画材に含まれるカドミウム等の放射化分析

(お茶大¹、京大原子炉²)○古田悦子¹、中野幸廣²、奥村良²、飯沼勇人²

【緒言】 絵画などの装飾品は、人類の歴史と共にあり、多くの種類が生活圏内に存在する。絵画などの色彩を出すための画材には、例えば Co, Cd などの重金属が含まれていることが知られている。現在では、画材に添加されている有害金属元素を無害な物に置き換える努力がなされている。国内の某画材メーカーによると「カドミウムイエローといっても実際にはカドミウムは使われていない」(私信)とのことであるが、一方、有害性を示すための GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals) ラベルや画材メーカー独自の「有害性マーク」が付いている物も存在する。有害金属元素の使用実態を知る目的で、一般店で容易に購入可能な「カドミウム～」と謳っている画材を試料とし、放射化分析を行った。求められた結果から、主要成分の濃度レベルとその表示方法を比較検討した。

【実験方法】 全 7 カ国で生産された試料の内訳は、水性絵具 6 種、油性絵具 29 種(内、粉体 6 種)、アクリル絵の具 5 種、色鉛筆 10 種で、合計 50 種類である。試料は、「カドミウム」の名を冠した黄色、オレンジ系、グリーン系のものが 34 種類であり、比較のための「黄色」の試料が 16 種類である。1 試料は約 10 mg, 50 mg, 100 mg の 3 種類とした。試料の作成は、粉体はそのまま、絵具類はろ紙 (ADVANTEC,5A,φ 16mm) の上に測りとり、赤外線ランプ下で乾燥後高純度ポリエチレン袋に 2 重に封入した。中性子放射化は、京大原子炉実験所 KUR の Pn-2, 5MW, 熱中性子束 $2.75 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で 10 分間照射し、4 日後にガンマ線測定を開始した。ただし、色鉛筆に関しては、2011 年度に行った JAEA, JRR-3 における PGAA の測定であり、試料の封入には FEP フィルムを用いた。

【結果及び考察】 絵具類では、カドミウムの名を冠した絵具には Cd が検出された。結果の一部を、有害表示の有無とともに Table に示す。有害マークが無い場合でも、20%を越す Cd が含まれているものも存在した。有害マークは 3 種類が使われており、統一性はなかった。赤系のカドミウム～には同時に微量の Hg が含まれていた。クロム～の絵の具には、Cr が含まれ、同時に Cd が含まれているものも存在した。一方、色鉛筆では、カドミウム、クロムな

Table Quantitative results of some art's materials and the marks on their body

Art's material	Mark	Elements				
		51Cr (27.7d)	60Co (5.27y)	115Cd (53.5h)	141Ce (32.5d)	203Hg (46.6d)
oil chrom yellow deep Italy		8.0±0.15 %		1480±270 ppm	1000±130 ppm	
oil chrom yellow light Italy		4.8±0.06 %			790±90 ppm	
water/oil cadmium green light Japan			47.5±0.2 ppm	8.6±0.2 %		
oil cadmium orange Japan	NO		500±50 ppm	22±0.7 %	(3.9±0.06) ×10 ⁻² ppm	

これらの金属元素は検出されず、主成分は Ti と Cl であった。一般の画材・文具店で容易に購入可能な画材に Cd 等が含まれ、その多くは有害性を示す表示がなかった。絵筆での使用時の有害性は低いと考えられるが、エアースプレーの使用では、吸入の危険性が増すと考えられる。

【まとめ】 今回調べた画材の多くには、カドミウム等が含まれていたが、有害表示のあるものは一部であった。GHS の導入など製造・販売元へは、統一した対応を望むところである。

1.緒言

高レベル放射性廃棄物に含まれるマイナーアクチノイド (MA) の移行挙動は、地層処分の安全性を評価するうえで欠かせない要素である。本研究では、人工バリアに利用されるベントナイトや、岩石中での MA の移行挙動の評価手法の開発を目的として、アナログ元素となるランタノイド元素 (Ln) を用いた室内実験を実施している。本報告では、室内実験に関わる予備検討として試験に用いる岩石試料、ベントナイトに逐次溶解法を適用して Ln の存在形態を評価した結果を述べる。

2.実験

本研究に供した岩石試料 (珪藻質泥岩：声問層、以下 HP2 及び HP3 と表記) は、北海道天塩郡幌延町の日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究センターにおいて、深度 140m の調査坑道から掘削したボーリング孔から採取した。ベントナイトは、クニミネ工業(株)製の Na 型クニゲル V1 を用いた。試料中の Ln、鉍物の化学形態を明らかにするために逐次溶解を行い、微量元素の定量分析には中性子放射化分析 (NAA) を、主要元素の定量に蛍光 X 線分析 (XRF)、主要鉍物の同定には X 線回折分析 (XRD) を適用した。NAA は日本原子力研究開発機構の JRR-3 および JRR-4 を利用して放射化し、測定・解析は東京都市大学原子力研究所にて行った。

3.結果及び考察

各試料の主要元素組成を比較すると、岩石試料 (HP2、HP3) の主要元素組成は、既往の分析により明らかになっている声問層の健岩部と類似した傾向を示し、変質に伴う二次鉍物の生成が少ない試料であることが示唆された。岩石試料 (HP3) とベントナイト (BV1) に逐次溶解法を適用した抽出率の結果を図 1 に示す。抽出率とは、元々の岩石中の元素の存在量に対する、逐次溶解の各 step 及び残渣における抽出量の割合である。なお、step1 では炭酸塩態やイオン交換態の Ln、step2 では酸化物態の Ln、step3 では有機物や硫化物態の Ln をそれぞれ抽出している。残渣にはケイ酸塩態の Ln が含まれている。どちらの試料も炭酸塩態やイオン交換態を抽出する段階で Na、Mn、Ln が顕著な抽出挙動を示し、これらの元素は炭酸塩態、あるいはイオン交換態として存在している可能性が示唆された。また、Fe と Ln に注目すると、両試料ともに有機物や硫化物等を抽出する段階で顕著な抽出挙動が見られ、これらの元素が腐植物質や黄鉄鉍等に収着して存在している可能性も示唆された。

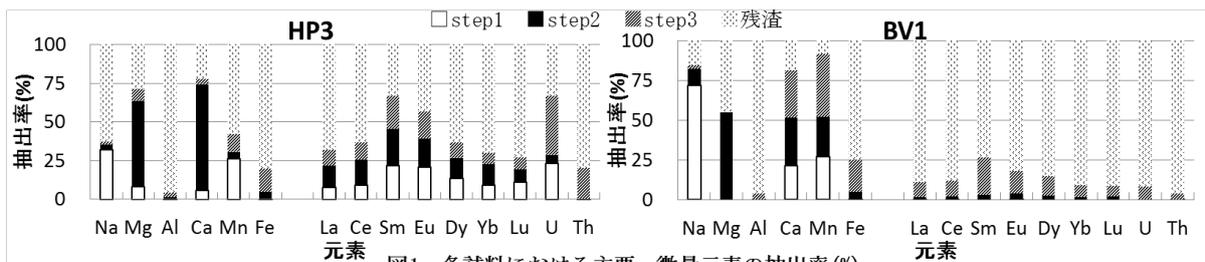


図1 各試料における主要・微量元素の抽出率 (%)

J-PARC/ANNRI におけるパルス中性子を用いた多重即発ガンマ線分析法の開発
(原子力機構基礎工¹、首都大院理工²)○藤 暢輔¹、原 かつお¹、北谷文人¹、
木村 敦¹、原田秀郎¹、中村詔司¹、古高和禎¹、小泉光生¹、海老原 充²

【緒言】 J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の BL04 に中性子核反応測定装置(ANNRI)が設置された。ANNRI では平成 24 年度より核データ、宇宙核物理、元素分析の分野横断的なプロジェクト研究「パルス中性子による中性子核反応研究」が採択され、研究開発が推進されてきた。本発表では、これまでの元素分析に関する実験によって得られた結果について報告する。

日本原子力研究開発機構 3 号炉の中性子ガイドホール C-2-3-2 ラインにおいて、即発ガンマ線分析(PGA)に同時計数測定を適用した多重即発ガンマ線分析法(MPGA)を開発してきた。一般的に、MPGA は PGA に比べて高いシグナル・ノイズ比 (S/N) が得られ、2 つのガンマ線の同時計数を用いるためにピークの同定が容易であり、妨害元素等の影響が少ない (もしくは評価が容易) 等の特長を持つ。MLF では加速器からのパルス陽子ビームにより、高強度のパルス中性子が得られる。多くの原子核は熱外中性子エネルギー領域に固有の共鳴を持つため、飛行時間法(TOF)によってパルス中性子のエネルギーを測定し、中性子エネルギー毎の即発ガンマ線スペクトルを解析する事により S/N を改善する事が出来る。ANNRI ではこの TOF と MPGA による即発ガンマ線分析法の研究開発を行なっている。

【実験】 実験は ANNRI の中流部分基本遮蔽体内に設置されたクラスターGe 検出器 2 台とコンプトンサプレッサーとして用いる BGO 検出器を用いて行なった。試料は IRMM の認証標準物質 BCR680 及び BCR681、単元素試料、アクリル等を FEP フィルムに封入して測定した。ビームダクトは散乱中性子によるバックグラウンドを低減するために真空とし、パルスの重なりの影響を抑えるためにディスクチョッパーを用いた。得られるデータはガンマ線のエネルギーと時間情報を含んだリストデータとして HDD に保存したのち、オフラインでデータ解析を行なった。

【結果】 即発ガンマ線の同時計数測定によって認証標準物質に含まれる Cd のガンマ線ピークが検出された。熱中性子捕獲断面積が 2 万 barn と非常に大きい Cd-113 は、558 keV と 651 keV のガンマ線を同時に放出するため、そのピークが 3 次元スペクトル上に観測される (参照 : 図 1)。また、TOF スペクトル上に元素 (核種) に応じた共鳴ピークも検出され、ANNRI における元素分析が可能である事を原理実証した。バックグラウンド、測定系のデッドタイム、データ解析等の評価から明らかになった検出限界や高精度化へ向けた課題と今後の展望も述べる。

本研究は科研費 JSPS (22750077) の助成を受けた成果を含む。

Development of multiple prompt gamma-ray analysis by pulsed neutrons at J-PARC/ANNRI
TOH, Y., HARA, K., KITATANI, F., KIMURA, A., HARADA, H., NAKAMURA, S., FURUTAKA, K.,
KOIZUMI, M., EBHARA, M..

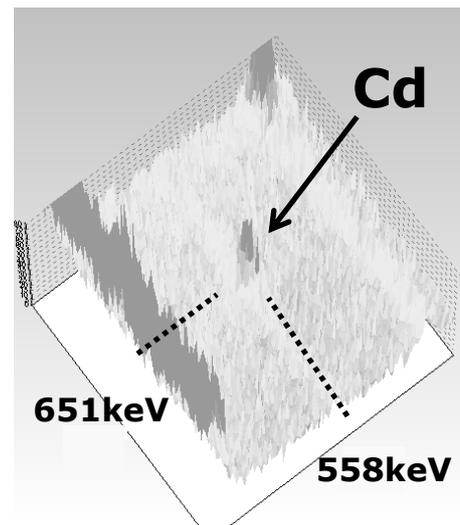


図 1 BCR680 の Cd ピーク

【緒言】 核融合炉では放射性同位体であるトリチウム(三重水素)を燃料として使用することから、様々な場面で様々な濃度のトリチウム水を生じる。トリチウム水中では、種々の放射線分解生成物が形成し、配管・保管容器等の物理的閉じ込め材料と相互作用することが予想できる。トリチウム水による特異的な腐食挙動、特に腐食促進が懸念されるため、その現象の解明は放射線防護の観点から非常に重要である。そのため、金属材料の腐食挙動に及ぼすトリチウムの影響を明らかにする必要がある。そこで、本研究においては、電気化学的手法であるアノード分極曲線測定やターフェル外挿法を用いた腐食速度の測定、開放電位の経時変化測定を行い、SUS304 ステンレス鋼の不動態化挙動へのトリチウムの影響を調べた。

【実験】 本実験では、JIS規格(JIS G 0579: ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法)[1]を参考に、約 0.5 mol dm^{-3} の硫酸水溶液を電解液として用い、トリチウム濃度($0.2\sim 2.3 \times 10^8 \text{ Bq cm}^{-3}$)と溶存酸素濃度(約 $0\sim 8.6 \text{ wt.ppm}$)をパラメータとして実験を行った。本実験で用いた電気化学セルは、作用極(鏡面研磨したSUS304 ステンレス鋼試料(表面積: 約 0.3 cm^2))、対極 (Pt線)、参照極(銀・塩化銀参照電極)、そしてパージガスラインから構成されており、 $0\sim 20\% \text{ O}_2/\text{Ar}$ を通気させることにより溶存酸素濃度をコントロールした。

実験手順としては、カソード処理を 30 分間、 $-0.7 \text{ V vs. Ag|AgCl(sat. KCl)}$ にて行い、30 分間開回路状態で保持した。この状態の電位を腐食電位とし、腐食電位より $1.05 \text{ V vs. Ag|AgCl(sat. KCl)}$ まで、 0.33 V s^{-1} の掃引速度でアノード分極測定を行った。また、ターフェル外挿法を行うため、腐食電位から 0.1 V s^{-1} の速度で 0.2 V 分カソード側に掃引した。

【結果・考察】 コールド実験(電解液中に天然由来のトリチウム(約 0.2 Bq cm^{-3})は存在するが、トリチウムを加えていないイオン交換水を用いた実験)においては、わずかな溶存酸素濃度(4.3 wt.ppb)であっても、開回路中に自己不動態化し、溶存酸素濃度上昇とともに腐食電位がアノード側にシフトした。また、溶存酸素を除去した条件下においてはコールド実験とホット実験(電解液中にトリチウムを加えた実験)との間に有意な差は見られなかった。

しかし、溶存酸素とトリチウムが共存する場合、コールド実験では自己不動態化が見られた溶存酸素濃度であってもホット実験では自己不動態化が見られなくなることが明らかとなった。溶存酸素濃度を更に上昇させるとホット実験においても自己不動態化が見られるようになるが、自己不動態化に必要な溶存酸素濃度がトリチウム濃度の上昇に従って上昇していることが明らかとなった。そのため、開回路中の電位の変化を調べたところ、トリチウムが存在し、その濃度が高いほど、電位の変化が生じる時間、すなわち、自己不動態化するまでの時間が長くなっていることが明らかとなった。

以上より、(1) トリチウム水はステンレス鋼の自己不動態化阻害効果を持つこと、(2) 自己不動態化が阻害されることにより腐食速度が劇的に増加すること、そして(3) トリチウムと溶存酸素が共存する条件下で自己不動態化阻害効果以外の腐食を促進させる機構の存在が示唆された。発表では、本実験結果の詳細とトリチウムによる自己不動態化阻害効果のメカニズムに関する考察を報告する予定である。

• Reference

[1] JIS G 0579, 「ステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法」 2007.

【はじめに】水溶性金属フラーレン(EMF)は、籠状構造をもつフラーレンの内部に診断や治療に有用な金属原子を内包することで医療分野への応用が期待されている。実際、ガドリニウム(Gd)を内包した水溶性 GdEMF は、高感度な MRI 造影剤[1]や中性子補獲療法[2]への応用が検討されている。水溶性 EMF の中でも、カルボキシ EMF(cbxE MF)は罹患部に特異的に発現するペプチドの共役ペプチドを結合させることで、生体内の目的部位に特異的に集積させることが可能と考えられることから、ドラッグデリバリーシステム(DDS)への応用が期待される。我々は、核医学分野において有用な核種の一つである ^{225}Ac を内包した cbxE MF の核医学応用を目指している。しかし、AcEMF[3]は生成量が極微量なため、分光学的手段により、その性質を明らかにすることは不可能である。我々は、AcEMF と化学的性質が類似した LaEMF を用い、放射性トレーサー法により cbxE MF の化学収量や溶離挙動について調べてきた[4]。一方で、従来法では cbxE MF の合成に 48 時間かかるため、より迅速に cbxE MF を合成することが求められる。本研究では、cbxE MF を迅速に合成する方法と、その手法により得られた cbxE MF の性質について報告する。

【実験】 $\text{La}@\text{C}_{82}$ は、 TiCl_4 を用いてフラーレン粗抽出物から分離し、HPLC により精製した[4]。得られた $\text{La}@\text{C}_{82}$ を *o*-ジクロロベンゼン(DCB)に溶かし、PTFE ボトルに入れた。この $\text{La}@\text{C}_{82}$ /DCB 溶液にコハク酸ペルオキシドを Ar ガスフロー中で加え、マイクロウェーブオーブンで数分間加熱をおこなった。生成物を 0.2 M 水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、抽出物をゲルろ過クロマトグラフィー(GFC)(カラム：TSKgel G3000PW_{XL}、溶離液：0.1 M リン酸緩衝液/アセトニトリル=8/2)に展開し、分子量標準(ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS-Na))の溶出時間から生成物の分子量を求めた。この生成物については、エチレンカルボキシル基の有無を蛍光試薬(9-アントリルジアゾメタン)と反応させることにより確認し、UV/vis 吸収スペクトル測定及び X 線小角散乱(SAXS)測定をおこなった。

【結果と考察】 cbxE MF 由来の溶出ピークは、19.0 分、19.7 分、20.9 分、23.0 分に観測された。図 1 に、PSS-Na の分子量と観測された溶出時間の検量線を示す。cbxE MF の分子量は、検量線よりそれぞれ、約 3700、約 3000、約 2000、約 1100 と見積もられた。また、SAXS 測定の結果から、平均粒径は約 2-3 nm であった。これらの結果は、cbxE MF が水相中で単分子として存在することを示唆している。

【参考文献】

- [1] M. Mikawa *et al.* *Bioconjugate Chem.* **12**, 510-514 (2001).
- [2] Y. Horiguchi *et al.* *Sci.Technol.Adv.Mater.* **12**, 044607 (2011).
- [3] K. Akiyama *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 978-979 (2009).
- [4] 竹内絵里奈, 他, 第55回放射化学討論会 研究発表要旨集 3B03 (2011).
- [5] K. Akiyama *et al.* *J.Am.Chem.Soc.* **134**, 9762-9767 (2012).

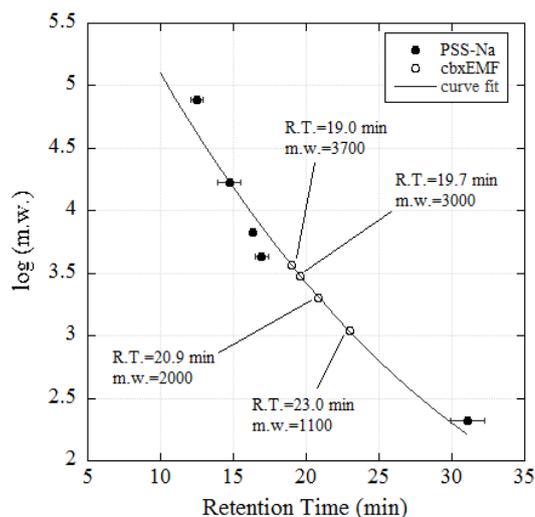


Fig.1 PSS-Na の検量線と cbxE MF の溶出時間

【緒言】金属ナノ粒子はその形状に由来する可視域での散乱や吸収により、特徴的な光学特性を示すため、様々な工学的な応用が提案されている。平板状銀ナノ粒子を平板 α アルミナ粉体上に吸着させた青色粉体は安定であり、紫外光を含む自然光の下でも比較的長期間にわたって発色が維持されるが、 γ 線照射耐性を調べたところ、リン酸緩衝液中 pH5-9 程度では、300Gy 以上照射すると完全退色すること分かった。一方、pH9.7 では、3kGy 照射しても顕著な変色は起こさなかった。この γ 線による変色感度は、既存の放射線感応材料と同程度であるため、本発色材は耐光性 γ 線感応材料として使用できると考える。

【実験】公知の方法[1]を使って合成した銀ナノ粒子分散液を 1260g で 60 分遠心し上澄みを除去して得た平板状銀ナノ粒子を含む青色懸濁液 2mL を平板状 α アルミナ粒子懸濁液 25mL (1g/L) と混合、静置し粉末が沈殿した後上澄みを除去して純水 2mL を加え青色粉末懸濁液を得た。透明硼珪酸ガラスバイアル瓶(4mL)に入れて作成後一週間程度放置した懸濁液を静置し、青色粉末を沈殿させ上澄みを除去した後、pH を調整した 0.1M リン酸緩衝液を 2mL 加えた。これらにコバルト 60 由来の γ 線を 300Gy(線量率 60Gy/分、照射時間 5 分)、または 3000Gy(線量率 60Gy/分、照射時間 50 分)照射した。照射前後の色は、粉末が沈殿したバイアル瓶の底面をカラースキャン (Canoscan LiDE200、キャノン) して評価した。

【結果と考察】pH 6.6、7.3、7.9、9.7 に調整した懸濁液に 3kGy 照射したところ、9.7 を除いてすべて退色した。また 300Gy 照射でも pH 5.8、6.8、7.9 の懸濁液は退色した (図 1)。これらから、少なくとも pH6-8 では 300Gy 以上で完全退色し、pH10 近傍以上では退色しないと考えられる。退色は、 α アルミナ粉体の表面に吸着した平板状銀ナノ粒子の酸化による溶解が原因である。水は γ 線照射により分解し、水和電子、原子状水素、ヒドロキシラジカル、過酸化水素等が生成するため、後者 2 つが銀ナノ粒子を酸化させたと考えられる (図 2)。

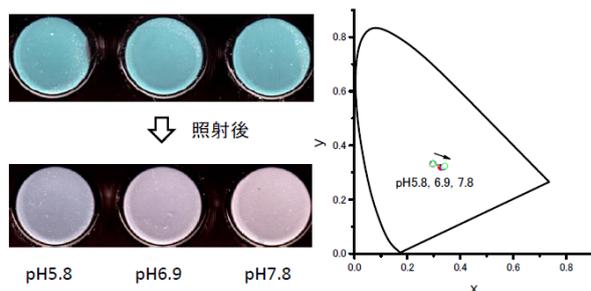


図 1. 0.1M リン酸緩衝液で pH5.8 - 7.8 に調整した溶媒に分散させた青色粉末懸濁液の 300Gy 照射前後の変色 (左)。CIE 色度図上でみると、ほぼ同様に退色したことがわかる (右)。pH5.8-7.8 で x 値は 10-15%増加し、y 値は 3-4%減少した。

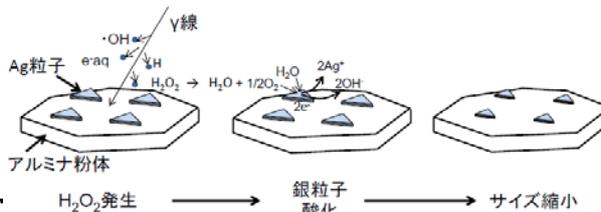


図 2. γ 線照射により水が分解し発生した過酸化水素が酸素源となり銀を酸化するため、ナノ粒子サイズが小さくなり退色したと考えている。 $\cdot\text{OH}$ は非常に活性で、発生後直ちに消滅してしまうため、銀ナノ粒子近傍で発生しない限り酸化に寄与することは無いと考えられる。

1. R. Jin, et al., *Science*, **294**, 1901 (2001)

【緒言】 福島第一原子力発電所事故で発生した高濃度の放射性物質を含む汚染水は、初期の海水注入により塩素、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)のような海水由来の不純物を含む。よって、汚染水に含まれる放射性セシウム(Cs)や放射性ストロンチウム(Sr)を吸着材により分離除去する場合、同族元素が吸着を阻害する可能性がある。一方、汚染水は Cs 吸着装置、塩分除去装置で処理した後に原子炉冷却に再利用しており、希釈による不純物濃度の経時変化が予想される。ここでは海水由来の不純物を含む水中での放射性 Cs、Sr の各種吸着材に対する吸着挙動について報告する。

【実験】 Cs と Sr の吸着挙動を検討するため、バッチ試験により分配係数(Kd)を測定した。人工海水を任意割合で希釈し、Cs-137 と Sr-85 を添加して模擬汚染水を作成した。各種吸着材と模擬汚染水を 1 : 100 (w/w)で混合し、7日間回転浸漬した。その後、模擬汚染水の一部を分取して 0.45 μm フィルタでろ過した後に Cs-137 と Sr-85 濃度を測定して Kd を求めた。

【結果と考察】

(1) Cs の吸着挙動

海水中には Cs と同族のアルカリ金属である Na やカリウム(K)が高濃度で含まれており、Cs の吸着を阻害する可能性がある。複数種の Cs 吸着材について Kd と海水濃度との関係性を評価した結果、吸着材種類により Kd の海水濃度依存性の傾向が異なる結果となった。Cs の吸着機構が吸着材上の Na イオンとのイオン交換である場合、Kd は海水濃度が高いほど小さい傾向があり、海水中の Na によるイオン交換反応の阻害が推定された。一方、吸着機構が結晶格子への Cs の取り込みである場合、Kd の海水濃度依存性は小さかった。

(2) Sr の吸着挙動

Sr の吸着に対しては、海水中に含まれる Sr と同族のアルカリ土類である Mg やカルシウム(Ca)が阻害因子となることが予想された。図 1 に実験で得た Sr の Kd の海水濃度に対するプロットを示す。図 1 に示した吸着材 5 種は、吸着機構がイオン交換と結晶間取り込みのものがあるが、いずれも Kd は海水濃度依存性があり、海水濃度が高いほど Kd が小さい結果となった。これは、Sr の水和イオン半径が Ca と近いこと、Sr の吸着機構によらず Ca が阻害因子として働くためと考えられる。

以上の結果、放射性 Cs、Sr の吸着挙動は、選択した吸着材の吸着機構により海水由来の不純物の影響を受けることがわかった。汚染水の希釈により不純物濃度が低下すると Kd が大きくなり、放射性 Cs、Sr の除去性能が向上することが期待できる。

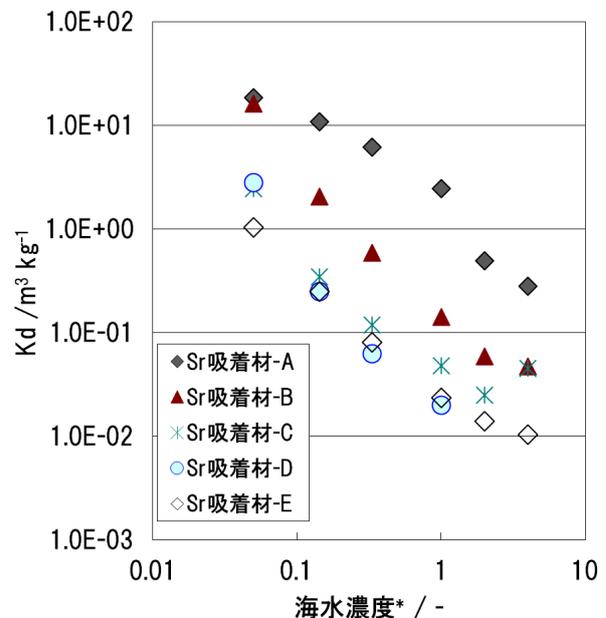


図 1 海水濃度と Sr の分配係数(Kd)の関係
(*実海水濃度=1 で規格化)

3P02

福島第一原子力発電所事故で放出された Ag および Pu 放射性同位体の粒子性

(金沢大・院自然¹、金沢大・理工²、金沢大・学際セ³)

○木村元¹、上杉正樹¹、棟田章裕²、渡辺良祐²、横山明彦²、中西 孝³

【はじめに】

2011年3月11日に東日本大震災が発生し、それに伴う津波の被害を受けた福島第一原子力発電所から環境中へ大量の放射性物質が放出された。核種としては、¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ¹³²I, ¹³¹I などの揮発性放射核種が大部分であったが、不揮発性の放射性核種である Pu 同位体と ^{110m}Ag も一部の地域で検出されており、揮発性の放射性核種と沈着状況が異なる分布になる可能性があり興味深い。特に、Pu 同位体や ^{110m}Ag は巨大粒子 (G.P.) として存在することが予想され、同じ地域内で採取された土壌でも測定結果にばらつきを生じさせる可能性がある。そこで本研究ではこれらの不揮発性核種の粒子性について調査し、分析結果の評価に反映することにした。

【実験】

土壌試料は福島第一原発から北西に約 4km 及び 20km 離れた地点で採取されたものを用いた。105°Cで乾燥した土壌を 2mm のふるいを通し、乾燥細土とした。

- ① **γ線放出核種の定量:** 土壌試料を 20mL バイアルビンに 1.0 g ずつ 10 試料を分取し、Ge 半導体検出器を用いて γ線スペクトルを測定した。
- ② **^{110m}Ag の抽出定量:** 土壌試料 1.0g を内径 0.5cm、長さ 5cm のカラムにつめ、0.5M HCl を流して流出液の γ線スペクトルを測定した。
- ③ **Pu の定量:** 試料 10g を分取し、硝酸とフッ酸で浸出し、²⁴²Pu を収率トレーサとして陰イオン交換樹脂カラム法で分離精製し、電着後、α線スペクトルを測定した。

【結果】

4km 地点では ¹³⁷Cs と ¹³⁴Cs の計数率の変動係数は、それぞれ 14% 及び 13% であり、この値は 20km 地点の値より大きかった。しかし、4km 地点の ^{110m}Ag の変動係数は 35% となり、Cs の結果に比べて大きいことがわかった。Fig.1 に ¹³⁷Cs と ^{110m}Ag の放射能の相関を示す。平均の濃度比に比べて、値が大きく分散しているのが分かる。

また、^{110m}Ag は、0.5M HNO₃ では溶出されないが、0.5M HCl の 5mL で土壌カラムから溶出され、放射性 Cs の大部分から分離でき、化学挙動が異なることが分かった。

Pu については分析データ数が少ないが、Cs と Pu の放射能比の分散が大きい。以上の結果は、元素によって粒子の性状が異なることを示唆している。

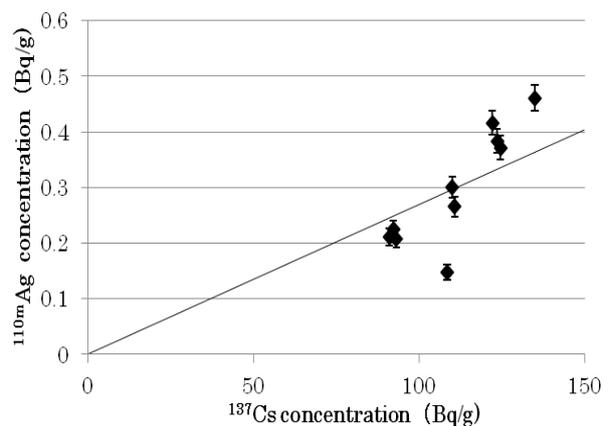


Fig.1 Correlation of Cs-137 with Ag-110m
—— : average concentration ratio

3P03

U8 容器試料自動測定装置の開発とそれを用いた環境中の放射性物質の測定
(東北大¹, (株)日環研², (株)倉元マシナリー³)○木村翔太¹, 菊永英寿¹,
大槻勤¹, 泉雄一², 佐藤利典³

【はじめに】

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震とそれに伴う津波被害により、福島第一原子力発電所から多量の放射性物質が放出された。放射性物質の拡散挙動や汚染状況を調べるためには数多くの試料を測定する必要がある。そこで我々はこれらを効率よく処理するために高純度 Ge 検出器を用いた U8 容器試料の放射能自動測定装置を開発した。本発表では実験試料を用いて装置の性能評価を行ったので報告する。

【U8 容器試料自動測定装置】

本装置の概略図を図1に示す。本装置は測定試料を設置する回転テーブル、試料の移動するためのハンドと押し出し棒、検出器を遮蔽するための鉛遮蔽扉および測定済み試料を回収するための回収扉で構成されている。検出器部分には水平型の高純度 Ge 半導体検出器が設置されており遮蔽のため鉛で覆われている。回転テーブルには U8 容器試料を 14 個設置することが可能である。

設置された U8 容器は回転テーブルと試料押し出し棒により一つずつハンド開閉位置に送られる。ハンドによって高純度 Ge 検出器の前に移動し保持された試料は鉛遮蔽扉が閉じた後に γ 線測定を開始する。測定は EASY-MCA-8k を使用し、測定終了後に自動的にファイルは保存される。測定済み試料はハンド開閉位置へ移動し回収扉が開くことによって回収台へ送られる。

これら一連の動作は LabVIEW (National Instruments 社製) で作成されたソフトウェアおよびシンクデジタル出力モジュール (NI9477) により制御されており、測定時間等は任意に設定することが出来る。講演では本装置を用いて実際に環境試料を測定し、性能を評価したので報告する。

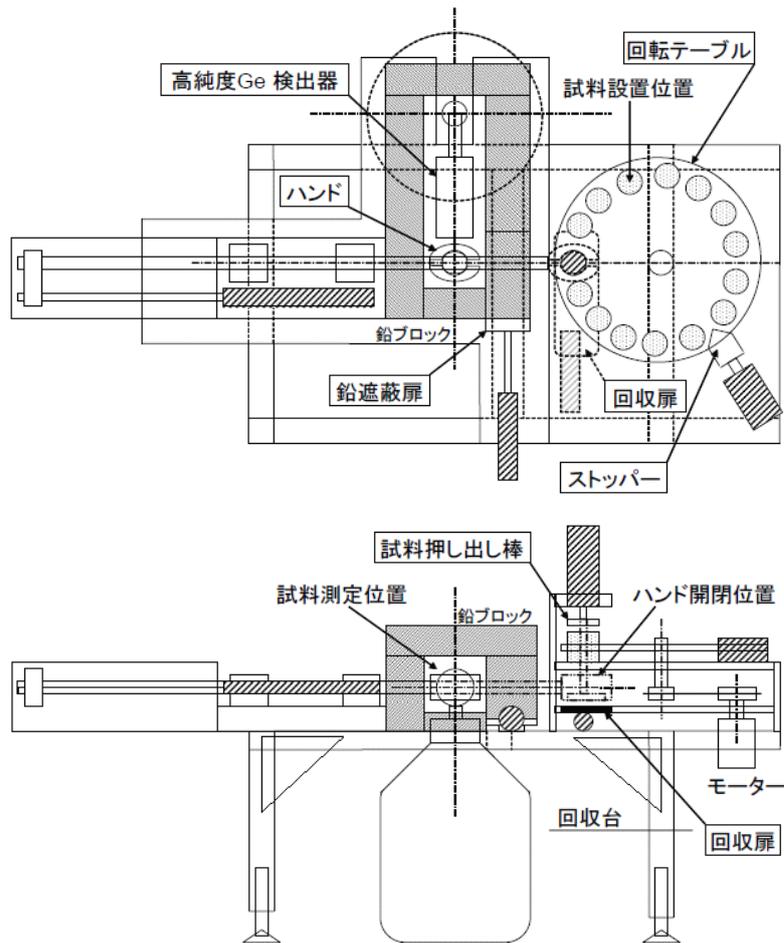


図1 U8 容器試料自動測定装置概略図

Development of automated measurement apparatus for the packaged sample in U8-type vessel and its application for the measurement of radioactive materials in environment
KIMURA,S., KIKUNAGA,H., OHTSUKI,T., IZUMI,Y., SATOH,T.

3P04

福島周辺におけるエアダスト試料の放射能測定

(阪大院理¹、尚綱学院大²、東大大気海洋研³、福島大⁴、茨城大⁵、東大 RIC⁶)

○柿谷俊輔¹、張子見¹、二宮和彦¹、高橋成人¹、齊藤敬²、鶴田治雄³、
渡邊明⁴、北和之⁵、桧垣正吾⁶、篠原厚¹

【緒言】

東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故により、日本各地に大量の放射性物質が拡散した。汚染状況を知る上で、これらの量を評価することは重要である。また各地で測定された結果を比較し、その経時変化を調べることで、放射性物質の拡散挙動について推定することができる。我々は大気中の放射性核種の濃度を事故当時から継続的に測定しており、本発表では、その放射能測定の結果について報告する。

【測定】

福島県福島市（2011年6月以降）、宮城県丸森町（2011年12月以降）、茨城県日立市（2011年4月以降）の各地において、ハイボリュームエアサンプラを用いてエアダストの捕集を行った。各サンプル捕集は3～4日間行い、総吸引量をおよそ3000 m³とした。エアダスト捕集材として使用したろ紙は同形状に折りたたみ、ポリエチレン袋で密閉し、ゲルマニウム半導体検出器を用いてガンマ線を測定した。試料中の¹³⁴Cs（605 keV）および¹³⁷Cs（662 keV）のピーク面積から、大気中の放射性核種の濃度を求めた。

【結果】

Figure. 1 に宮城県丸森町の測定結果を示す。今回捕集を行った福島県福島市、宮城県丸森町、茨城県日立市の3地点全てにおいて、¹³⁴Cs（2.062 y）および¹³⁷Cs（30.1 y）の存在が確認された。事故当時は10⁻¹ Bq/m³ オーダーと非常に高い濃度を示していたが、2012年7月現在は10⁻⁵ Bq/m³ オーダーの放射能が検出されている。また、¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs は同様の濃度変化の傾向を示し、その比率はほぼ一定であった。空気中の放射能濃度は10倍程度変動しているが、これは大気の循環や降雨などの様々な気象現象が影響していると考えられる。本発表では、上記の3地点でのエアダスト試料のデータを用い、長期間における放射性物質の経時変化、気象状況等と合わせて考察し、さらに現在の汚染状況について Figure.1 宮城県丸森町における空气中放射能濃度の推移検討したので、報告する。

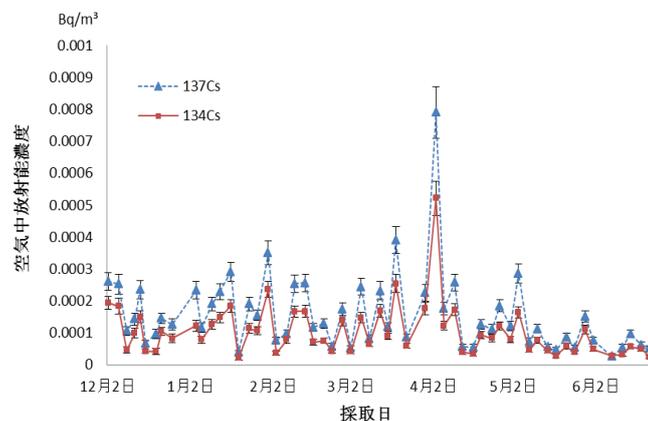


Figure.1 宮城県丸森町における空气中放射能濃度の推移

【謝辞】

本研究を行うにあたり、サンプル採集に協力いただいた宮城県丸森町役場の谷津俊幸様、石田真士様に感謝致します。

Radioactivity measurements for air-dust samples around Fukushima prefecture

KAKITANI, S., ZHANG, Z., NINOMIYA, K., TAKAHASHI, N., SAITO, T.,
TSURUTA, H., WATANABE, A., KITA, K., HIGAKI, S., SHINOHARA, A..

【はじめに】

2011年3月11日に発生した東日本大震災の影響により福島第一原子力発電所の事故が発生し、大量の放射性核種が環境中に放出され、現在も社会的に大きな問題となっている。さらに、陸上に沈着した放射性核種は河川を經由して海洋へと移行し、新たな放射性核種の拡散の可能性が指摘されている。そのため、当研究グループでは福島県内を流れる一級河川の阿武隈川に着目し、2011年5月から2～5地点で河川水の放射性セシウム濃度を計測している。本件では、降雨時における放射性セシウムの移行挙動を検討した結果について報告する。

【試料と実験】

阿武隈川河川水の採取地点を Fig.1 に示す。河川水試料は、台風4号通過前後の2012年6月19～21日に阿武隈川の4地点（上流部：白河、中流部：本宮、下流部：伊達、岩沼）において15～20L採水した。定量濾紙（東洋濾紙 No.5A）及びメンブレンフィルター（ $0.45\mu\text{m}$ ）を用いて濾過後、濾液からリンモリブデン酸アンモニウム沈殿法によりCsを分離、Ge半導体検出器を用いた γ 線測定により河川水中の溶存態 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs の放射能濃度を測定した。また、フィルター及び懸濁粒子を回収し ^{134}Cs 、 ^{137}Cs の放射能濃度を測定することで、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs の全量と粒子態放射性セシウムの割合を見積もった。

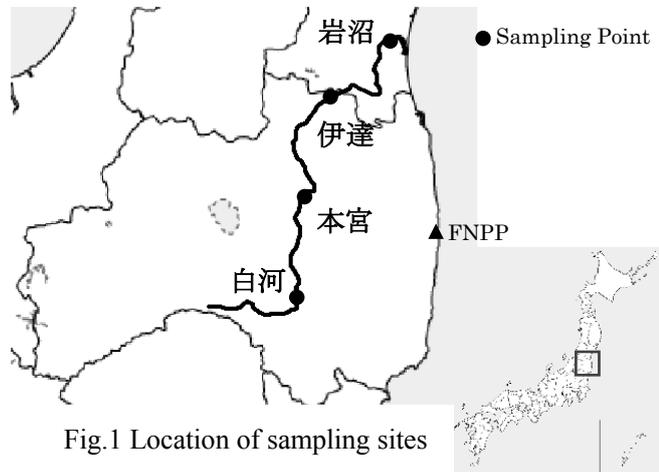


Fig.1 Location of sampling sites

【結果と議論】

台風通過後の6月20日に採取した河川水中の ^{137}Cs トータル濃度は、上流部の白河、下流部の伊達、岩沼で、それぞれ 0.59Bq/kg 、 2.34Bq/kg 、 4.00Bq/kg であり、2011年12月に採取した平水時における河川水中の ^{137}Cs 濃度に比べ、9～50倍高い値となった。また、平水時における粒子態 ^{137}Cs の割合は、11～39%であったのに対し降雨時にはその割合は著しく増加し、約99%が粒子態として存在・移行していることが明らかとなった。このことは、平水時に比べ降雨時には、 ^{137}Cs を吸着した表層土壌侵食量の増加、河床堆積物の再懸濁等に伴い、粒子態 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs の供給量が増加したことが要因と考えられる。

Migration behavior of radiocesium derived from the Fukushima Daiichi NPP accident in Abukuma River

KANAMORI, M., NAGAO, S., OCHIAI, S., YAMAMOTO, M.

福島原発事故により放出された土壌中 ^{129}I の分析と $^{131}\text{I}/^{129}\text{I}$ 比の推定
(学習院大学・理¹、福島県農業総合センター²、東北大³、東大⁴)○稲川直也¹、
村松康行¹、大野剛¹、遠山知亜紀¹、佐藤睦人²、大槻勤³、松崎浩之⁴

【序論】

福島第一原子力発電所事故において、多量の放射性物質（主に放射性ヨウ素・放射性セシウム）が放出され、広範囲に土壌が汚染された。特に、 ^{131}I は事故時における放出量も多く甲状腺に被曝をもたらすため、その地域の住民の被曝線量を評価する上で重要である。しかし、 ^{131}I の放出量が多いものの、半減期が 8.02 日と短いことから、数か月後には検出できないレベルに減少する。そのため、汚染の広がりを定量的に評価するのに十分なデータが得られていない。一方、 ^{131}I と同時に放出された ^{129}I は放出量こそ少ないが、半減期が 1570 万年と非常に長いことから、環境中に一旦放出されるとほとんど壊変しないため、現在も検出できる可能性がある。そこで本研究では、 ^{131}I が検出限界以下になってしまった土壌試料中の ^{129}I を測定することで、当時 ^{131}I がどの地域にどの程度降下したのかを調べるために、 ^{131}I が測定されている福島県の土壌試料を用い ^{129}I を分析し、その結果から土壌中の $^{131}\text{I}/^{129}\text{I}$ 比を算出する事を目的とする。さらに、参考として ^{137}Cs (半減期 30 年) も測定し、 ^{131}I との関係も調べる。

【試料および実験方法】

事故後に福島県内で採取した土壌試料において、Ge 半導体検出器で土壌試料中の ^{131}I 、 ^{137}Cs を測定した。なお、これらの中には福島県が 4 月に測定した試料も含む。 ^{129}I の分析のための試料調整法は次の通りである。土壌試料をまず乾燥させ、ボールミルで砕き均一にした。用いる試料量は 0.1~1.0g 程度と少なくして済むため、均一性を保つことが特に大切である。Pyrohydrolysis 法で試料中のヨウ素を揮発させ、トラップ溶液で捕集した。その溶液の一部を用い、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）により ^{127}I を測定した。また、残りの溶液でヨウ素を分離・精製し、AMS（加速器質量分析法）により、 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比を測定した。約 100 試料について分析を行った。得られた ^{127}I 濃度と $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の値より ^{129}I の濃度 (Bq/kg) を計算で求めた。

【結果および考察】

地域ごとでの $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ 比を見たところ、原発から南の地域のみ他の地域に比べ明らかに高い値を示した。このことから、放出源（または放出段階）が異なるプルームがこの地域を通った可能性が考えられる。つまり、 ^{131}I の降下量の算定に、 $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ 比が用いられることがあるが、 $^{131}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ 比は原子炉や放出段階が違えば変わってくるため ^{131}I の推定には適さない。一方、同じ放射性ヨウ素である ^{131}I と ^{129}I の関係を見ると、比較的良い相関が得られた。このことから、 ^{129}I の濃度を求めることで ^{131}I の濃度を推定することは可能であると考えられる。得られた ^{129}I 濃度は、 $5.3 \times 10^{-5} \sim 6.3 \times 10^{-2} \text{Bq/kg}$ の範囲にあり、地域によって大きな差があった。高い値を示した地域は、飯館村や浪江町などである。また、原発から遠く離れた会津などでは低い濃度ではあるが検出された。

他にも ^{129}I の深度分布について報告する予定であるが、こちらは現在測定中である。

3P07

ヒラメ筋肉中の放射性セシウム濃度の個体差について

(水産総合研究センター)○藤本 賢、重信裕弥、栗田 豊、帰山秀樹、
安倍大介、小埜恒夫、児玉真史、杉崎宏哉、和田英太郎、渡邊朝生

【緒言】平成23年3月11日に発生した東日本大震災とそれに伴う津波により東京電力福島第一原発事故が発生し、大量の放射性物質が環境中へ漏洩した。食品衛生法の下、各自治体において放射性ヨウ素およびセシウム濃度が測定されている。本測定では、文部科学省および厚生労働省のガンマ線測定マニュアルに従い試料調製されているが、測定試料量確保のため複数個体を混合して測定試料が作成されている。今回は、この混合される個体の濃度差がどの程度広がりを持っているのかを明らかにするために、福島沖で採取されたヒラメ筋肉試料中の放射性セシウム濃度を個体別に測定した。

【実験方法】福島県いわき沖1地点および双葉相馬沖4地点で平成23年11月と12月に採取されたヒラメ合計110尾の体長及び体重を計測し筋肉部位を放射能分析用に調製した。筋肉生試料約300gをV-3容器に充填し3,600から7,200秒の測定時間でガンマ線を測定した。筋肉試料の一部を凍結乾燥した後、安定同位元素測定に供した。

【結果と考察】ヒラメ筋肉中の放射性セシウム濃度 (Cs-134 と Cs-137 の合計) の平均値と標準偏差は、いわき沖で 101 ± 104 Bq/kg-生 (n=26)、双葉相馬沖で 87.0 ± 72.3 Bq/kg-生 (n=84)であった。ヒラメ個体ごとの濃度範囲はいわき沖で 7~550 Bq/kg-生、双葉相馬沖で 3~550 Bq/kg-生であった。個体の大きさと放射性セシウム濃度についての相関関係は見られなかった(図1)。測定値の7割が平均値に対して ± 50 Bq/kg-wet の範囲に入っていたが、中にはこの分布から大きく外れる個体も存在した。双葉相馬で採取されたヒラメについての安定同位元素分析の結果、放射性セシウム濃度が 200 Bq/kg-生以下のものについて窒素同位体 (^{15}N) と放射性セシウム濃度に正の相関があることが示唆された(図2, $r=0.57$, $P<0.01$)。このことからヒラメの個体ごとの食性の違いが筋肉中の放射性セシウム濃度の大小を決定している可能性が示された。

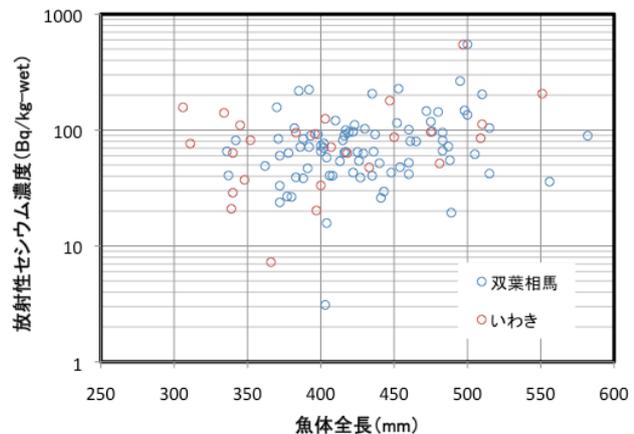


図1. 魚体長と放射性セシウム濃度の関係

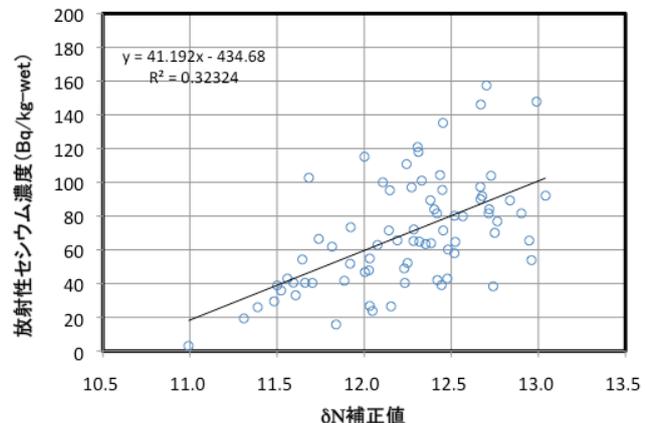


図2. 双葉相馬沖のヒラメ筋肉中の窒素同位体と放射性セシウム濃度との関係

Individual difference of concentration of radio cesium on olive flounder (*Paralichthys olivaceus*)
FUJIMOTO K., SHIGENOBU Y., KURITA Y., KAERIYAMA H., AMBE D., et al.

【はじめに】2011年3月11日, 東北地方太平洋沖を震源とするマグニチュード9.0の地震が発生した。福島第一原子力発電所は, 地震に伴って生じた津波により原子炉が損傷し, 大気中へ放射性物質を飛散する事故を引き起こした。我々のグループでは, 福島第一原子力発電所から南西方向に220 km離れた理研和光研究所において, 2011年3月15日から2012年3月16日までの1年間, 大気中放射能濃度を計測したので報告する。

【実験】大気浮遊塵試料は, 理研和光研究所(北緯35°46'44", 東経139°36'54")に設置したローボリュームエアダストサンプラー(M&F Enterprise SP-30)を用いて, 流量30 L min⁻¹で採取した。フィルターには, セルロースガラス繊維濾紙(ADVANTEC HE-40T)のみを使用した(活性炭濾紙を使用していないため, 気体状態の放射性ヨウ素は捕集されていない)。大気浮遊塵試料は, 日本標準時で2011年3月15日11時15分~11時45分(F01), 3月16日13時15分~13時45分(F02)にそれぞれ30分間採取した。2011年3月16日18時32分からF03の採取を開始し, 2012年3月16日9時52分までの約1年間, 総計84枚のフィルターを用いて試料を採取した。これらの試料についてGe検出器を用いたγスペクトロメトリーを行い, 大気中放射能濃度を評価した。

【結果】本研究では, ¹⁴⁰Ba, ¹³⁷Cs, ^{136g}Cs, ^{134g}Cs, ^{133g}I, ¹³²Te, ¹³¹I, ^{129m}Te, ^{110m}Ag, ⁹⁹Mo, ^{95g}Nbの大気中放射能濃度を得た。Fig. 1に, ¹³¹I, ¹³⁷Csならびに^{134g}Csの放射能濃度の時間変化を示す。放射能濃度が最高値を示したのは, 3月15日(F01)の試料で, ¹³¹I, ¹³⁷Cs, ^{134g}Csの放射能濃度は, それぞれ35±1, 8.8±0.2, 8.5±0.2 Bq m⁻³であった。その後, 時間の経過と共に放射能濃度は減少する傾向にあったが, 図中の矢印で示した3月20~21日と3月29~31日において再度ピークが観測された。3月22~23日においては, ¹³¹Iのみにピークが見られ, これは放射性ヨウ素の大気中での挙動が¹³⁷Csや^{134g}Csと異なっていることを示唆している。討論会では, ¹⁴⁰Ba, ^{136g}Cs, ^{133g}I, ¹³²Te, ^{129m}Te, ^{110m}Ag, ⁹⁹Mo, ^{95g}Nbの放射能濃度, さらに理研和光研究所で測定した実効線量率と降雨量データなども報告する。

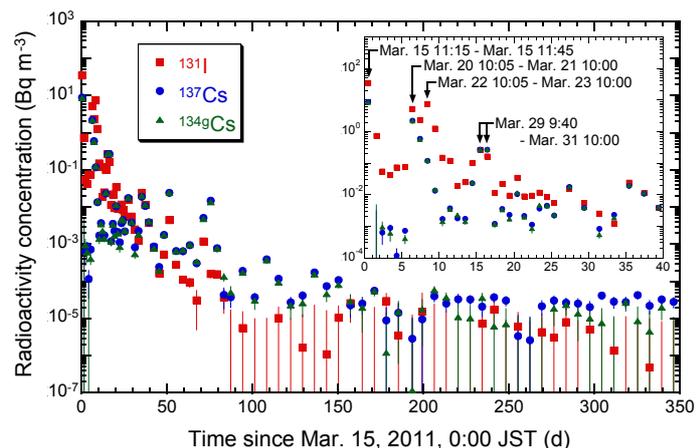


Fig. 1. Time variation of the radioactivity concentrations of ¹³¹I, ¹³⁷Cs, and ^{134g}Cs, as observed at the RIKEN Wako Institute. Inset shows the time variation for 0–40 days

【緒言】ストロンチウム-90 の定量は ^{90}Sr - ^{90}Y の間が放射平衡に達した溶液からミルクングにより ^{90}Y を単離した後、その放射能を測定することによって行われる。イットリウム-90 からのベータ線をガスフローカウンタで計測する場合、その線源は水酸化鉄 (III) 共沈法やシュウ酸イットリウム沈殿法などの方法で調製される。我々は、共沈・沈殿法よりも短時間で簡便に ^{90}Y の β 線源を調製するために、固相抽出ディスクを用いた線源調製方法の確立を目指している。固相抽出ディスクには、重金属を迅速かつ簡便に濃縮可能なイミノ二酢酸キレート樹脂ディスクを用いることにした。そこで、イミノ二酢酸キレート樹脂ディスクへのイットリウムの濃縮条件の検討を行った。

【実験】イットリウムの検量用標準は、 Y_2O_3 試薬を用いて調製した溶液を適宜希釈し、点滴ろ紙 (ウルトラキャリア®ライト) へ滴下することで作製した。試料溶液には、イットリウムの量が 1 mg で pH 3 の硝酸系になるように調整した溶液 10 mL を用いた。イミノ二酢酸キレート樹脂ディスクには 3M 社製エムポア™ ディスクキレートを使用した。ディスクのコンディショニングとして、メタノール 2 mL 及び 3 M 硝酸 20 mL、純水 50 mL の通液を 2 回行った後、pH 3 に調整した硝酸 20 mL を 3 回通液した。通液実験は、試料溶液 (10 mL)、pH 3 の硝酸 (10 mL ずつ 2 回) の順で行い、最後に 3 M 硝酸 (10 mL ずつ 3 回) を流した。ディスクを通過した溶液 (抽出液) は 20 mL まで純水で定容希釈後、点滴ろ紙 (ウルトラキャリア®ライト) へ 200 μL 滴下して測定試料とした。測定試料は蛍光 X 線分析装置 Rigaku ZSX Primus II で X 線強度を測定し、予め作成した検量線でイットリウムの抽出率を求めた。

【結果】イットリウムの検量線を Fig. 1 に示す。検量線は 2-20 μg の範囲で良好な直線性を示し、ブランクの標準偏差 ($n=5$) の 3 倍から求めた検出下限は 0.038 μg であった。各フラクションにおけるイットリウムの抽出率の結果を Fig. 2 に示す。結果より、イットリウムは、pH 3 に調整した硝酸系溶液でイミノ二酢酸キレート樹脂ディスクに捕捉され、3 M 硝酸溶液を 30 mL 流すことでディスクから溶離できることが確認できた。

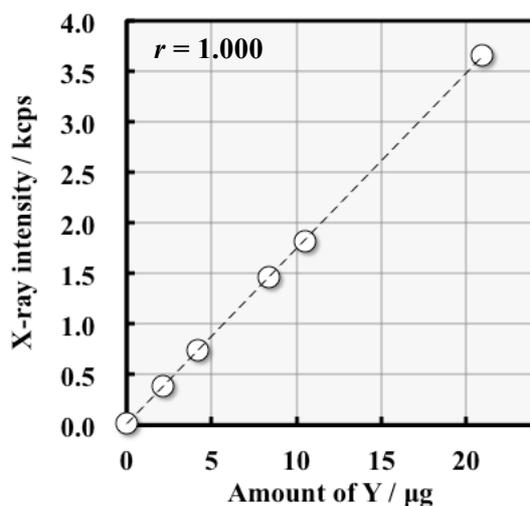


Fig. 1 Calibration curve of Y.

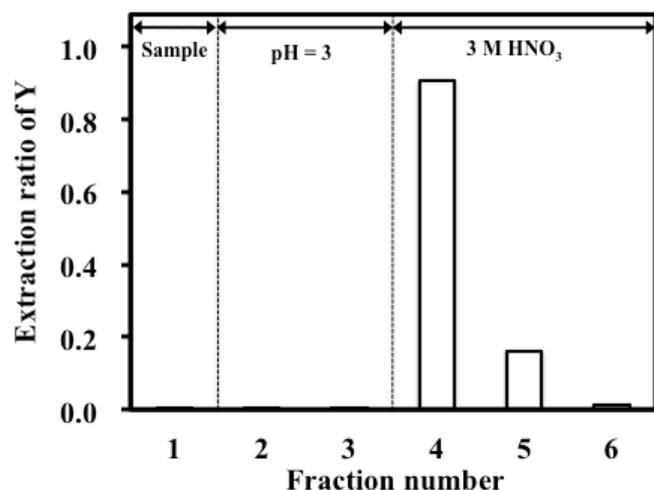


Fig. 2 Elution behavior of Y from an iminodiacetate acid chelate disk.

Concentration of yttrium using a solid phase extraction disk

MATSUZAWA, Y., ARUGA, M., KURIHARA, Y., KOIKE, Y., NOGAWA, N., KODAMA, T.

3P10

水道水、井戸水及び用水中の放射性セシウムの測定

(東大・RIC¹、明大・理工²)○野川憲夫¹、青林諒²、栗原雄一¹、小池裕也²、
児玉 龍彦¹

【緒言】水道水、井戸水及び用水は、日常生活、産業、農業等において欠かすことができない。福島第一原子力発電所の事故によって放出された放射性核種によりこれらの水の汚染が懸念されており、その放射性核種の測定は重要である。我々は事故当時濃縮せず放射性セシウムを Ge 半導体検出器で測定していたが、今般は低濃度のイオン状の放射性セシウムを測定するために濃縮して測定している。濃縮はリンモリブデン酸アンモニウム(AMP)を用いて捕集する方法(放射性セシウム分析法/日本分析センター)である。この方法を、放射性セシウムを高い回収率で得るためのろ過法、放射能測定試料の作成法等について検討し、誰にでも容易かつ迅速に濃縮・測定できるように簡素化した。

【実験】水道水、井戸水などの 5L は、粒子状の放射性セシウムを捕集するために半径 20cm に切ったろ紙 No.5C (ADVANTEC 保留粒子径 1 μ m) を用いガラスロートを使って自然ろ過を行った。次いでイオン状の放射性セシウムを捕集するためにろ液 5L に塩酸 30mL、AMP 2g を加えて攪拌した。その後攪拌液は半径 20cm に切ったろ紙 No.5B (ADVANTEC 保留粒子径 4 μ m) を用いガラスロートを使って自然ろ過を行った。ろ過後のろ紙は濡れたまま丸めて U-8 容器 (アズワン(株)、100mL) に詰め、Ge 半導体検出器で測定した。放射性セシウムの回収率について、ろ紙の U-8 容器への詰め方による計数効率の違いについての実験を行った。

【結果と考察】攪拌水のろ過後のろ紙をロートの下側にあった部分 (AMP が多くある箇所) を内側にして丸めて U-8 容器に詰めた場合 (内巻) と、外側にして U-8 容器に詰めた場合 (外巻) とで測定値の比較した (表 1)。両者はほぼ同様の値を示し、ろ紙の U-8 容器への詰め方に特別な工夫は必要ないことがわかった。

表1 測定試料調製法の違いと測定値

試料名	Cs-137 濃度 (Bq/L)		比 (内巻/外巻)
	内巻	外巻	
試験液 A	0.98	0.96	1.02
B	1.02	1.00	1.05
C	5.3	5.3	0.98
井戸水 D	14.5	15.6	0.93

都水 5L に日本アイソトープ協会製の ¹³⁷Cs 標準溶液を添加した試験液を用いて回収率を求めた (表 2)。回収率はろ過時のロスなどなくほぼ 100% であった。

表2 回収率

試験液	測定値	回収率 (%)
0.52 (Bq/L)	0.50 (Bq/L)	95
10.3	10.4	101
30.5	31	102

本法では、ろ過は吸引器具などを用いない操作が容易な自然ろ過法であり、ほぼ 100%の回収率が得られる。現時点での本法の手順及び所用時間は下記の通りである。
1) 粒子状の放射性セシウムを捕集するためのろ過 (30分)。2) ろ液に塩酸と AMP を添加し、攪拌 (30分)。3) ろ過 (30分)。4) ろ過後のろ紙を U-8 容器に充填。5) Ge 半導体検出器で 2 時間測定。6) 3) のろ液は重炭酸ナトリウムで中和後排水廃棄。

【緒言】我々は、環境試料中の放射性ストロンチウムを迅速かつ簡便に分析する方法の確立を目的としている。環境試料中の放射性ストロンチウムの定量は、マトリックス成分などからストロンチウムを化学的に分離精製した後、 β 線計測で行う。ストロンチウムの化学分離の方法としては、沈殿・共沈法やイオン交換法、溶媒抽出法などがあるが、これらの方法は多くの時間と労力を要する。我々は、効率よくストロンチウムの分離精製を行うことができる固相抽出法を用いることにした。固相抽出剤には米国アイクロム社製の Sr レジンを用いる。Sr レジンは Sr^{2+} を選択的に捉える試薬を不活性支持体に固定させた樹脂である。Sr レジンによるストロンチウムの抽出力は、0.02 M から 8 M までの硝酸系溶液では、硝酸濃度とともに増加する。そこで、Sr レジンの特性を確認するために、硝酸系でストロンチウム溶液の通液実験を行った。

【実験】ストロンチウムの定量は、蛍光 X 線分析/点滴ろ紙法を用いた。蛍光 X 線分析装置には、Rigaku ZSX Primus を用いた。X 線管球には Rh を用い、管電圧 50 kV、管電流 50 mA で動作させた。分光結晶には LiF (200) を用いた。ストロンチウムの検量用標準は、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を用いて調製した溶液を適宜希釈し、点滴ろ紙へ滴下することで作製した。試料溶液には、8 M 硝酸系でストロンチウムの量が 2 mg になるように調製した溶液 10 mL を用いた。Sr レジンは、粒子径が 100-150 μm (medium) 及び 50-100 μm (fine) の 2 種類のカートリッジ (2 mL) を用いた。通液実験は、試料溶液 (10 mL)、8 M 硝酸 (10 mL ずつ 17 回) の順で行い、最後に 0.05 M 硝酸 (10 mL ずつ 3 回) を流した。流量はバキューム・システムで 1-2 mL min^{-1} に調整した。レジンを通した溶液 (抽出液) は 20 mL まで純水で定容希釈後、点滴ろ紙へ 200 μL 滴下して測定試料とした。各フラクションにおける抽出液への Sr の抽出率は、測定試料の X 線強度を測定し、作成した検量線を用いて求めた。

【結果および考察】検量線は 2-40 μg の範囲で良好な直線性を示し、ブランクの標準偏差 ($n = 5$) の 3 倍から求めた検出下限は 0.027 μg であった。通液実験の結果を Fig.1 に示す。粒子径が 100-150 μm (medium) の Sr レジンでは、抽出液へのストロンチウムの抽出率が、フラクション 3 までどれも 1% 以下であった。一方、粒子径が 50-100 μm (fine) の Sr レジンでは、抽出液へのストロンチウムの抽出率が、フラクション 4 までどれも 1% 以下であった。これらの結果より、2 mg の Sr を 8 M 硝酸で Sr レジンに保持させた場合、粒子径の粗い Sr レジンでは 8M 硝酸を 30 mL まで、粒子径の細かい Sr レジンでは 8M 硝酸を 40 mL まで通液できることが分かった。

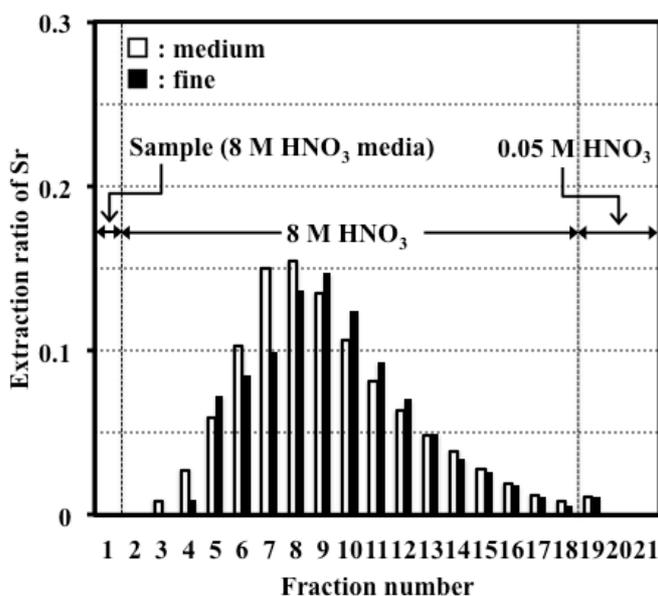


Fig. 1 Elution behavior of Sr from Sr resin cartridges with 8 M HNO_3 and 0.05 M HNO_3 .

Separation of strontium by a solid phase extraction method

ARUGA, M., MATSUZAWA, Y., KURIHARA, Y., KOIKE, Y., NOGAWA, N., KODAMA, T.

東京電力福島第一原子力発電所の事故に伴い、大量の放射性物質が環境中に放出された。大気中に拡散し、海面や地表に降下していると考えられるこれらの放射性物質の挙動は、各地の機関で行われている観測により明らかにされつつあるが、さらに詳細な挙動解明の一助とするため、本研究では水の流出入が少ない屋外の溜まり水に固定されている放射性物質の経時濃度変化を検討した。

福島県伊達郡川俣町内の6箇所の屋外プールの溜まり水を2011年4月30日、7月27日、11月9日の3度に亘り採取した。採取場所の詳細は表1に示した。採取した水試料を2段カラム法によりPowdexイオン交換樹脂(Japan Organo Co.Ltd.)に吸着させ、乾燥・定量したものを試料とし、東京大学宇宙線研究所内低バックグラウンド室においてGe半導体検出器(CANBERRA GCW3523)を

用いて測定、スペクトルエクスプローラーで γ 線スペクトル解析を行った。今回の観測では、 ^{131}I ($T_{1/2}=8.04\text{d}$)、 ^{134}Cs ($T_{1/2}=2.06\text{y}$)、 ^{137}Cs ($T_{1/2}=30.07\text{y}$) が観測されたが、半減期が比較的長い ^{134}Cs

(604keV) 及び ^{137}Cs (661keV)

の2核種をターゲットとし、事故後数カ月で放射性核種の濃度や割合がどのように変化するか、また、プールの水を排出・入れ替えを行った後の変化も検討した。

観測地点までの移動中には、車内に設置したシンチレーションサーベイメータ(ALOKA)とGPSロガーで、空間線量率を測定し、随時メモリーに記録した。走行ルート及び空間線量率の変化、試料採取地点は図1に示した。

現在測定中の試料があるため、結論には至っていないが、分析結果は若干の文献的考察とともに報告する。

No.	日付	地点名	緯度	経度	標高(m)	距離(km)	方位(°)
①	4月29日	山木屋中学校	37 36.3	140 40.5	549	37.7	303
②	4月29日	小綱木小跡	37 38.6	140 37.8	351	43.3	305
③	4月30日	飯坂小学校	37 40.2	140 37.6	259	45.3	308
④	4月30日	川俣小学校	37 40.2	140 35.9	209	47.3	306
⑤	4月29日	富田小学校	37 40.2	140 34.8	267	48.8	305
⑥	4月30日	福田小学校	37 41.1	140 33.7	215	50.9	305

表1 川俣町試料採取地点

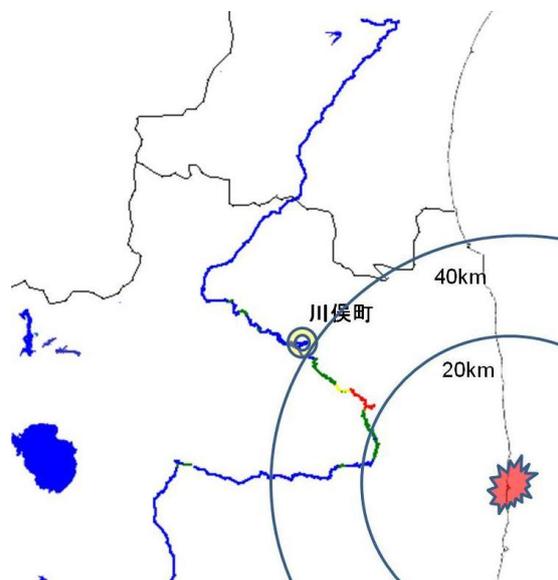


図1 走行ルートと空間線量率

Temporal change of radiocesium level in the school swimming pools in Kawamata after Fukushima nuclear accident.

SUZUKI,F., OHASHI,H.

【はじめに】

昨年の東京電力福島第一原発の事故によって大気中に放出された多量の放射性核種は、東日本を中心として広範囲の汚染を引き起こした。特に、原発に近い地域では今もなお帰宅すら困難な状況である。そこまでの汚染レベルでなくとも、住宅、学校、公園、通学路などが汚染され、不便な生活をしいられている方も多い。また、福島県は農業・畜産業が盛んな地域であったが、現在では田畑の汚染により震災前のようにはいかないのが現状である。福島県内の学校のグラウンドなどで表土の剥ぎ取りなどの除染が行われ、効果を上げているが、除染に伴い発生する多量の汚染土壌の廃棄処理が問題となる。できるだけ廃棄物量を少なくするために、半減期が長く、存在量の多い放射性セシウムの土壌からの除去を目的として、放射性セシウムの K^+ を含む溶液への抽出について検討した。

【実験】

福島県郡山市の畑から採取した土壌試料約 100 g に対して、 K^+ を含む溶液 (KI 17% 溶液、KI 33% 溶液) を 200 ml を加えたのち、超音波洗浄機による 30 分間の振盪および 1 日間の静置、または 20 秒程度の攪拌の後に 2 日間静置することにより、土壌中の放射性セシウムを溶液中に抽出した。HP-Ge 半導体検出器で溶液の γ 線スペクトル測定を行い、抽出率を求めた。測定時間は、土壌試料で 7200 秒、抽出後の溶液で約 170000 秒とした。

【結果・考察】

表 1 に本研究で求めた抽出率と、昨年桧垣らによって報告された抽出率^[1]を示した。報告によると、振盪と静置の間の抽出率の差は 4 倍程度あったが、本研究で得られた抽出率では、実験手法の違いによる抽出率の差はほとんど見られなかった。

静置法では、報告値では抽出率が 20% であったのに対し、本研究での抽出率は 2% にも満たなかった。昨年場合は、 K^+ とイオン交換できる放射性セシウムが土壌中に多く存在した可能性を示している。一方で、本研究の場合は、土壌に吸着されにくい形態の放射性セシウムの流出、または土壌中の放射性セシウムが時間経過によってイオン交換不可の化学形態に変化していったものと考えられる。発表では、 ^{137}Cs トレーサーと非汚染土壌を用いて、放射性セシウムの土壌吸着の経時変化について報告を行う予定である。

表 1 本研究および報告による抽出率

	振盪			
	抽出率(本研究)		抽出率(報告値)	
	Cs-134(%)	Cs-137(%)	Cs-134(%)	Cs-137(%)
KI 17%*	2.3	1.4	5.8	6.0
KI 33%	2.2	2.1	5.9	6.0
	静置			
	抽出率(本研究)		抽出率(報告値)	
	Cs-134(%)	Cs-137(%)	Cs-134(%)	Cs-137(%)
KI 17%*	1.4	1.1	22.2	21.1
KI 33%	1.8	1.9	24.8	24.6

* 文献値については 20%

[1] 桧垣、廣田、伊藤、他、日本放射線安全管理学会誌、10 (2012) 152-171.

【緒言】

2011年3月11日に東北地方太平洋沿岸を襲った地震と津波の影響で、東京電力福島第一原子力発電所から大量の放射性物質が放出され、農地が広範囲に汚染された。その放射性物質の中でも土壌から農作物への移行を考える場合、特に Cs-137 (半減期 30.1 年) と Cs-134 (半減期 2.06 年) は放出量が多いため重要な核種と言える。これらの放射性セシウムは、環境中の物質循環の中に入り、長期間にわたり存在するため、昨年に引き続き、本年度以降も農業に与える影響が心配される。

事故後 1 年間以上が経過し、放射性セシウムの移行係数 (作物中の放射性セシウム濃度 (Bq/kg) / 土壌中の放射性セシウム濃度 (Bq/kg)) に影響を与える可能性があるパラメータについて検討が行われている。しかし、根本的な放射性セシウムの土壌から植物への移行メカニズムの解明には至っていない。

我々は、原発事故後、農作物に含まれる放射性セシウムの濃度測定や土壌中における放射性セシウムの分布などについて調べてきた。本研究では、福島県内の汚染土壌を用いて農作物をポット栽培し、放射性セシウム (¹³⁷Cs) の土壌から農作物への移行について調べる。また、放射性セシウムだけではなく安定セシウム (¹³³Cs) の分析も行い、移行メカニズムについても考察する。

【実験方法】

放射性セシウムの農作物への移行を考察するために、福島県農業総合センターが福島県内の汚染された土壌を用いて、ポット栽培で育てた水稻試料や野菜試料と、その栽培土壌の放射性セシウムを学習院大学で測定した。これら試料の放射性セシウムの濃度は Ge 半導体検出器 (CANBERRA 社製) で測定した。なお、用いた土壌の種類は、灰色低地土、黒ボク土、褐色森林土、褐色低地土の 4 種であり、栽培土壌の違いによる移行も調べた。

【実験結果・考察】

水稻試料においては、褐色森林土で育てられた玄米の移行係数が一番高く (0.036)、灰色低地土で 0.005 と一番低い値を示した。ポット栽培で得られたコマツナの試料では、褐色森林土において移行係数が 0.043 で一番高く、灰色低地土で 0.0018 と一番低い値であった。作物によって移行係数に差があるものの、栽培土壌の種類による傾向は同様であった。また、コマツナについては、土壌に放射性セシウムを多く含んだ腐葉土を混ぜる実験も行っている。

更に、試料中の安定セシウムの分析も行い、放射性セシウムのデータと比較し、作物内での分布や土壌から作物への移行について考察する予定である。

【はじめに】2011/3/11 に発生した東北地方太平洋沖地震とそれに伴う津波の被害により、福島第一原子力発電所から多量の放射性物質が放出された。これらの放射性物質の一部は大気中に拡散し、降雨や乾式吸着により環境中に沈着した。現在および今後数十年で汚染の主となる核種は放射性セシウム (^{134}Cs , ^{137}Cs) であり、その存在形態は挙動予測や除染等を行う際に重要な情報となる。東北大学電子光理学研究センターでは2011/3/15 から現在に至るまで大気浮遊塵をダスト捕集ろ紙上に捕集し、そこに含まれる放射能を定量してきている。本研究では、これらの大気浮遊塵中に含まれる放射性セシウムの定量結果を報告するとともに、セシウムの存在状態を知る手がかりとして、ダスト捕集ろ紙に対してイメージングプレートを用いた放射能分布測定を行ったので報告する。

【実験】大気浮遊塵試料は電子光理学研究センター敷地内でポータブルエアサンプラーSP-30 (エム&エフエンタープライズ社製) または自作のエアサンプラーを用いて地上1mの高さで捕集した。捕集材はダスト捕集ろ紙 HE-40T (ADVANTEC 社製) および炭素繊維フィルターATM-48MT (東洋紡績社製) を使用した。放射能分析は高純度 Ge 半導体検出器を用いて行った。標準試料は直径40mmのろ紙にしみ込ませた雨水由来の ^{134}Cs と ^{137}Cs を、JCSS 認証の放射能標準溶液 (MX005) で定量したものをを用いた。放射能分布はイメージングプレートを用いて測定した。 ^{137}Cs 放射能定量後の HE-40T をイメージングプレート (Fuji BAS-SR 2025) に密着させ、24h以上露光した。読み取りはFuji BAS-5000を使用し、分解能50 μm で測定を行った。

【結果】大気浮遊じん中に含まれる ^{137}Cs の濃度の時間変化を図1に示す。縦軸は大気1 m^3 当たりに含まれる ^{137}Cs 放射能量、横軸は大気浮遊じんの採取開始時を示している。 ^{137}Cs 放射能濃度の全体的な傾向として、3/20-3/21に最大値(4.7 Bq/m^3)を示し、そこから半年程度は見かけ上の半減期10-30日で減少していることが分かった。2011年3/21, 5/11, 7/28のイメージングプレート測定の結果も図1中に示す。採取開始から、1年後の2012年3月採取までの多くの試料で局所的に放射能が強い部分を確認できた。講演ではこれらのろ紙上に捕集された放射能に対して化学操作を行った結果もあわせて報告する。

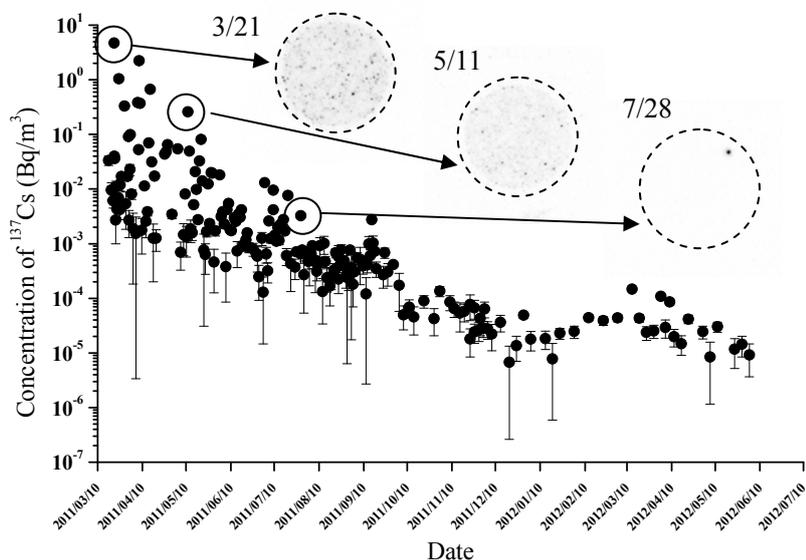


図1. 大気浮遊塵中に含まれる ^{137}Cs の濃度の時間変化および大気浮遊塵試料のイメージングプレート画像。3/21, 5/11 は1d露光, 7/28 は3d露光した。

3P16

ウシの体内での放射性セシウムの動的挙動 — 汚染飼料を摂取した牛の場合—
 (福島大学理工¹, 福島県農総セ畜², 東北大学電子光セ³, 学習院大学理⁴)
 ○高瀬つぎ子¹, 内田守譜², 高貝慶隆¹, 難波謙二¹, 大槻 勤³, 村松康行⁴

【はじめに】 2011年3月に発生した福島第一原子力発電所の爆発事故によって、多量の放射性核種が大気中に放出され、福島県東部および中央部の広範な地域に放射性物質による環境汚染をもたらした。放射性セシウムに汚染された飼料を摂取した牛（黒毛和種）の筋肉から、暫定基準値（2012年3月までの基準値；500Bq/kg）を超える値も報告された。食肉の放射能汚染対策を考える上で、放射性セシウムの①飼料から牛への移行（体内分布）、②牛の体内での代謝（生物学的半減期）に関する基礎データに基づいて、体内動態を予測することが重要な課題になっている。本研究では、体内での放射性セシウム濃度の動的変化（検体：汚染飼料摂取中止後の牛の血液および尿）を測定し、測定結果にコンパートメントモデル¹⁾を適用することにより、体内での代謝過程を推定することを試みた。

【検体および方法】 検体 2011年8月より汚染飼料（700Bq/kg程度）を持続摂取し、12月に汚染飼料の摂取を中止した黒毛和種（成牛4頭）の血液および尿を定期的に採取し（摂取直後から現在まで）検体とした。検体中の放射性セシウムの濃度は、ゲルマニウム検出器（キャンベラ製、相対効率40%）を用いて定量した。

【結果および考察】 汚染飼料摂取中止後3か月までの尿中の放射性セシウム濃度の時間変化を測定した結果をFig.1に示す。牛の体内での放射性セシウムの代謝がコンパートメントモデルに従うならば、汚染飼料摂取後の尿中の放射性セシウム濃度は、近似的に（1）式に示すように、

$$A = A_1 e^{-a_{ku}t} + A_2 e^{-a_{mb}t} \quad (1)$$

2つの指数関数（腎臓から尿への移行速度（ a_{ku} ）に依存する短い半減期をもつ成分と、筋肉から血液への移行速度（ a_{mb} ）に依存する長い半減期をもつ成分）の和で表すことができる。今回の測定結果を（1）式を用いてFittingしたところ、短い半減期の成分（半減期（ $\tau(ku)$ ）：2日程度）と長い半減期をもつ成分（半減期（ $\tau(mb)$ ）：30日程度）の和で、あらわすことが可能であった（Table1）。つまり、従来のセシウム代謝モデル（反芻動物）と同様に、今回の実験事実からも、『牛の体内では、筋肉に蓄積した放射性セシウムは、血液→腎臓→尿のルートを通じて、半減期30日程度のゆっくりした速度で体外へ排出される』というモデルが示唆される。

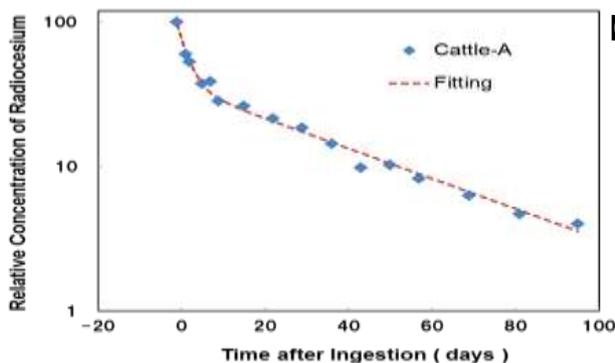


Fig.1 Relative concentration of radiocesium in urine after changing for un-contamination feed

【参考文献】 Crout N. M. J., Berefoud N.A., et al.

Radiat. Environ. Biophys. 35, 19-45 (1996)

Table1 Parameter values for compartment model
 $\tau(ku) = \ln 2 / a(ku)$, $\tau(mb) = \ln 2 / a(mb)$

Sample	A1	a (ku)	A2	a (mb)	R ²
Cattle-A	54	0.38	46	0.024	0.99
Cattle-B	60	0.24	40	0.021	0.91
Cattle-C	45	0.24	55	0.024	0.98
Cattle-D	53	0.47	47	0.026	0.98

Dynamics of Radiocesium in cattle

Takase T., Uchida M., Takagai Y., Nanba K., Ohtsuki T. and Muramatsu Y.

3P17

電気浸透を利用した土壤中放射性物質の分離

(筑波大院生命¹、筑波大院数理²)

○大竹良徳¹、末木啓介^{1,2}、中谷清治²、佐藤志彦¹

[諸言]

福島第一原発の事故で、現在の日本では東日本を中心に放射性物質によって環境が汚染された。特に、線量率が高い地域の放射性物質によって汚染した土壌は除染活動の対象となっている。土壌の浄化方法としては、原位置浄化法や掘削除去法などの様々な方法が存在するが、その一つに電気浸透を利用した土壌浄化技術がある。これは、カドミウムやニッケルなどの重金属を含んだ土壌中に、直流電流を流すことによって土壌中からこれらの物質を除去するという手法である。この手法は、重金属以外にも様々な汚染物質の除去にも応用できるということが確認されている。そこで、本研究ではこの手法を用いて土壌中の放射性セシウムの除去に関する基礎知見を得た。

[実験]

吸水性とイオン交換性の高いベントナイトに、非放射性硝酸セシウム水溶液を混ぜ合わせた試料を用いて、セシウムがどの程度移動するかを調べた。直径 2cm、長さ 10cm のガラス管に先程の試料と 1mM 硫酸ナトリウム水溶液を充填し、0.75V/cm の電圧を 8 時間かけた。その後、陽極側と陰極側の溶液をそれぞれ回収して保存し、再び左右セルに新しい硫酸ナトリウムを加え、同様に電圧をかけるという操作を数回繰り返した。溶液は、ICP-MS で Cs の含有量を調べ、Cs の移動する割合を調べた。実際の福島県の汚染した土壌については、ボールミルで粉碎して粉末状に処理した試料を用いて同様な測定を行い、Ge 半導体検出器を用いて陰極側の回収した溶液に移動した放射エネルギーを求めた。

[結果と考察]

表 1 にそれぞれの条件における陰極、陽極側への移動割合を示した。ベントナイトを用いた試料については、添加した硝酸セシウム水溶液の濃度に抛らず、陰極側に 85–90 % が移動して Cs を回収することができた。一方で、実際の福島県内の汚染した土壌については、ベントナイトを用いた試料と比較してもわずかな量の Cs しか回収することができなかった。今後は、実試料においても、ベントナイトの Cs の吸着のメカニズムを考察しつつ、より多くの Cs を回収する方法を検討する。

表1. それぞれの試料でのCsの移動した割合(%)

試料	陽極	陰極
10^{-2} M CsNO ₃	N.D.	85.5
10^{-3} M CsNO ₃	1.7	90.2
10^{-4} M CsNO ₃	1.1	86.1
福島の土壌試料	N.D.	0.5

3P18

イメージングプレート画像解析を用いた首都圏の土壌における放射性降下物の調査

(慈恵医大・アイソトープ¹、首都大・理工²) ○箕輪はるか¹、大浦泰嗣²、岩下和樹²

【はじめに】 2011年3月の福島第一原子力発電所の事故により放出された放射性物質は、広範囲に降下し沈着した。放射性降下物の挙動および状態を調べることを目的として、首都圏各地で土壌を採取し、放射性物質濃度の測定およびイメージングプレートによる放射線画像の解析を行なった。

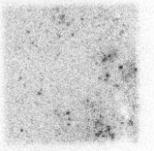
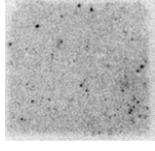
【試料】 2011年4月～11月に東京を中心とする首都圏の約70箇所から土壌試料を採取した。建物や樹木から離れ平坦な地面が露出している場所を選び、直径6.5cmの採土器または採取缶を用いて深さ5cmの土壌を採取した。

【測定】 採取した土壌をふるいを用いて石や植物片を取り除き均一に混合した後、U8容器に充填し、Ge半導体検出器を用いて放射性物質を定量した。同地点で採取した土壌試料を18×18cmのポリエチレン袋に封入し、イメージングプレートBAS 2040 (Fujifilm)に数日～1週間程度曝写させ、TyphoonFLA7000 (GE Healthcare)を用いて放射線画像を取得した。

【結果と考察】 首都圏の土壌試料から¹³⁴Cs、¹³⁷Csおよび一部の試料では¹³¹Iを定量した。¹³⁴Cs、¹³⁷Cs濃度は0.3～200kBq/m²の広範囲にわたっていた。千葉県西部・東京都東部・東京湾沿岸で相対的に高く、埼玉県南部・東京都西部・神奈川県西部で低い傾向があった。ほとんどの試料の濃度は採取場所での放射性物質降下量を反映していると思われるが、場所により集積や拡散が起きていたことが推定される試料もあった。

イメージングプレートによる放射線画像から、試料中に放射性物質濃度の特に高い粒子(ホットパーティクル)が確認された。表1のNo.3の試料のようにホットパーティクルがほとんど見られなくても今回の事故由来とみられる¹³⁴Csが確認された試料があったことから、今回の事故による放射性降下物には、ホットパーティクルとホットパーティクルを形成しない成分とがあったことが示唆される。

表1. 土壌試料のイメージングプレート画像

No.	1	2	3	4
Sampling point	Shiba, Minato-ku, Tokyo	Toneri, Adachi-ku, Tokyo	Kasai, Edogawa-ku, Tokyo	Mizumoto, Katsushika-ku, Tokyo
Location	playground	grass field	sand beach	playground
Sampling date	Oct. 2011	Oct. 2011	Jul. 2011	Aug. 2011
Air dose (μSv/h)	0.08	0.10	0.11	0.22
¹³⁴ Cs (kBq/m ²)	2.3-3.1	3.8-7.6	8.9-9.3	26-29
¹³⁷ Cs (kBq/m ²)	3.0-3.7	4.8-9.0	11	32-35
Radiation image				
Weight (g)	160	250	349	269
IP exposure (h)	47	160	47	46

Study on radioactive fallout from Fukushima nuclear accident in soils from Kanto area using an imaging plate
MINOWA, H., OURA, Y., IWASHITA, K.

【緒言】 福島第一原子力発電所の事故により、膨大な量の放射性セシウムが大気中へ放出され、雨と共に地表に沈降した。放射性セシウムの多くは地面表層に吸着していることから、表層の土壌を除去すれば地域の空間線量は下がる。しかし、除去した汚染土壌の保管場所を確保せねばならないため、除染方法として根本的な解決に至っていない。そこで、土壌に吸着した放射性セシウムを無機酸で洗浄し、洗浄水中の放射性セシウムをゼオライト等に吸着させることで濃縮及び固定化するプロセスを考案した。これにより、除染後の土壌を環境へ戻すことができるだけでなく、放射性セシウムをコンパクトに固定化できると期待される。本研究では、汚染土壌の無機酸による除染について基礎的な検討を行ったので報告する。

【実験】 福島県内から採取した土壌を実験に用いた。土壌の放射能濃度を Hp-Ge 半導体検出器 (IGC-521SD, Princeton Gamma Tech) を用いて測定した。除染試験では、各濃度の HCl, HNO₃, H₂SO₄ 水溶液に土壌を浸漬し、恒温振盪機を用いて 50°C、200rpm で振盪した。また、比較として KCl 水溶液での除染試験も行った。溶液に浸漬した後の土壌は、0.45μm のフィルターでろ過し、蒸留水で十分に洗浄した。除染前後の土壌とろ液を NaI(Tl) シンチレーション検出器 (AccuFLEX γ7000 オートウェルガンマシステム, ALOKA) を用いて測定し、放射性セシウム (¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs) の γ 線 (547~770keV) の計数率から除染率を評価した。

【結果及び考察】 水田の土壌を用いて行った試験結果を図 1 に示す。HCl 濃度の高い方が除染率は高く、2M (M=mol/dm³) HCl 中で 2 時間振盪すると除染率は 50%を超えた。また、0.1M KCl 水溶液で 5 時間振盪した場合の除染率は約 13%であり、土壌中の放射性セシウムの量に対して十分なカリウム量を供給したにもかかわらず、除染率は低かったことから、アルカリ金属イオン同士の交換反応による除染効果は低いものと予想される。

水田の土壌の他、農場や校庭の土壌等、各種土壌を用いて酸の種類 (HCl, HNO₃, H₂SO₄) による除染効果の違いについて調べた。その結果、酸の中でも H₂SO₄ の除染効果が最も高かった。このことは、同じモル濃度の酸であれば、H₂SO₄ は水素イオン濃度が 2 倍となることが要因の一つと考えられる。また、水田や校庭の土壌はいずれの酸を用いても 40%程度またはそれ以上の除染率が得られたが、農場の土の除染率は数%と極めて低い結果となった。これは、土壌を構成する粘土鉱物の種類とセシウムイオンの吸着機構が関係していると考えられる。

本研究は、農林水産省 平成 23 年度新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業 緊急対応研究課題(第2回)により実施された研究成果の一部である。

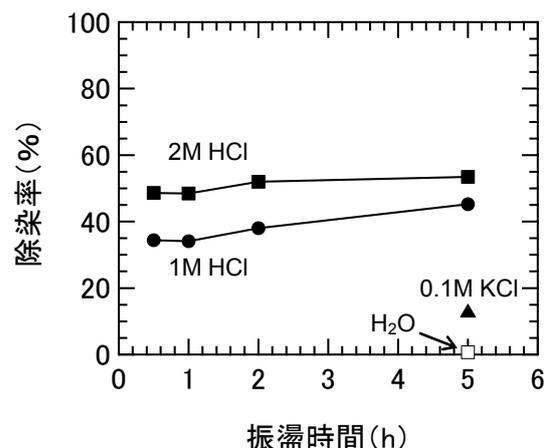


図 1 振盪時間と除染率の関係

【緒言】 人形峠環境技術センターには、製錬転換・ウラン濃縮技術開発で発生したスラッジ類が約 1500t 保管されている。これらはウラン含有量が高く、そのまま埋設処分することが難しい。このため、ウラン廃棄物の減容及びウラン資源の有効利用の観点も含め、これらのスラッジ類を無機酸に溶解後、高選択性吸着剤を用いてウランを回収し、残渣物を埋設処分することを検討している。ここでは、ウランを選択的に吸着しうると期待される PVPP (ポリビニルポリピロリドン) の吸着特性に基づいた化学形態について報告する。

【実験】 PVPP の吸着特性について、硝酸ウラニル 6 水和物を 1 M (M = mol/dm³) 硝酸に溶解した水溶液と、UO₃ を 1 M 塩酸に溶解した水溶液を用いて行った。所定の濃度のウラニル溶液に PVPP を添加して 20℃にて 1 時間振盪し、溶液中のウラニルイオンを ICP にて測定した。吸着等温線の測定は回分法によった。求めた吸着量 q [mol/g] は次式で求めた。

$$q = V(C_0 - C) / W$$

ここで、 V , W , C , C_0 はそれぞれ水溶液の容積、吸着剤の重量、平衡濃度、初期濃度である。

【結果及び考察】 右図に得られた吸着等温線を示す。これより、塩酸水溶液に溶解したアルミナ吸着材の溶解液を用い、溶解したウランの PVPP への吸着特性を検討した。その結果、溶存するウランの濃度の 260 倍のアルミニウムイオン、740 倍のフッ化物イオン及び約 9000 倍の塩化物イオンが存在しても、ウラニル化学種は PVPP へ選択的に吸着することが分かった。この結果から、PVPP は各種ウラン汚染廃棄物の塩酸によるリーチング処理液からのウラン回収に利用しうると期待される。またウラン選択性が高い PVPP に対し、1 M の塩酸及び硝酸水溶液系における吸着容量と平衡濃度の関係性を求めた結果、ウランの吸着特性に大きな差がないことが分かった。1 M 塩酸水溶液中では、ウラン(VI)は塩化物イオンが配位した陰イオン(UO₂Cl₃⁻, UO₂Cl₄²⁻)として存在し、硝酸水溶液中では主に陽イオン(UO₂²⁺, UO₂(NO₃)⁺)として存在することが知られているが、PVPP への吸着量に大きな違いが見られなかった。このことから、PVPP へのウラン吸着は、PVPP のカルボニル酸素のウランに対する強い配位能によっていることが示唆された。吸着等温線を詳細に検討すると平衡濃度 0.1 から 10 mmol/L までは塩酸溶液において Freundlich 型の挙動を示し、一方硝酸溶液では Langmuir 型の挙動を示した。このことより PVPP のカルボニルに配位するウラン錯体が異なった錯イオン種で配位していることも示唆された。

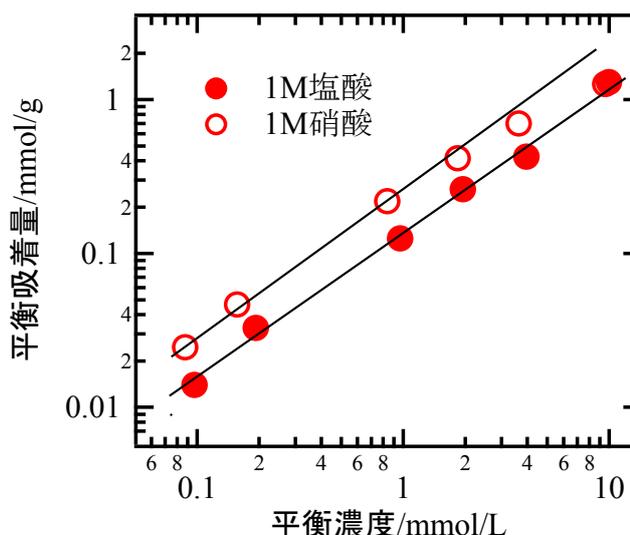


図 PVPP に対するウランの吸着等温線

このことより PVPP のカルボニルに配位するウラン錯体が異なった錯イオン種で配位していることも示唆された。

A study on treatment method of uranium contaminated wastes
 using adsorbent with high selectivity to uranium—Adsorption behavior of uranium species onto the
 PVPP adsorbent and their chemical forms—
 HARADA, M., OHASHI, Y., ASANUMA, N., IKEDA, Y.

【緒言】放射性廃棄物地層処分安全評価において、放射性核種の人工・天然バリア中での吸着現象は、その移行遅延を支配する重要な現象である。地層処分安全評価においては、対象となる地質環境に対して、これらの条件の幅や変動要因なども考慮しつつ、核種の吸着に関するパラメータを設定する必要があり、この設定の信頼性を高めるためには、基礎となる信頼性の高いデータの蓄積に加え、吸着メカニズムの理解、並びにそれを踏まえた現象論的吸着モデルの構築が重要となる。

本研究では天然バリアに含まれる代表的な粘土鉱物であるイライトへの Eu の吸着挙動に関する知見を得るため、0.1 M NaCl 水溶液をベースとして、N₂ 雰囲気制御下、大気下、0.01 M NaHCO₃ 添加における Eu のバッチ式吸着試験を行った。

【実験】イライト固相試料として Rochester 産の緑灰色のシルシル紀 Clinton 層群中の海成泥質堆積岩を水鏡精製したものを用いた(ニチカ社)。イライトは乾燥重量で 10 mg 秤量し、50 mL PP 遠沈管に採取した。N₂ 雰囲気制御下試験では、N₂ 雰囲気制御グローブボックスにて、N₂ ガスのバブリングにより脱気した超純水を用いて、0.1 M NaCl を調製した。大気下試験においては超純水をそのまま用いて、0.1 M NaCl、0.1 M NaCl/0.01 M NaHCO₃ 水溶液を調製した。イライトを含む PP 遠沈管に調製した水溶液および 1 M HCl の塩化ユウロピウム水溶液を加え、試料ごとに 0.1 M HCl および 0.1 M NaOH を滴下し、規定の pH に調整し 40 mL とした。溶液に含まれる Eu の初期濃度は $[Eu^{3+}] = 5 \times 10^{-7} M$ である。試料は 1 日 1 回程度の撹拌を行い、7 日間および 17 日間静置した。遠心分離により固液分離した後、上澄み液を採取、これを 0.1 M HNO₃ 水溶液で希釈し、ICP-MS により測定を行った。

【結果と考察】N₂ 雰囲気制御下では pH の増加に伴い、Eu の分配係数は増加し続けたが、大気下では高 pH 側において K_d 値の増加が見られなかった。これは溶液中に溶け込んだ大気由来の炭酸陰イオンが Eu と配位することによって、安定な錯イオンを形成したため、Eu とイライト表面サイトとの静電的な相互作用が弱まったことに起因すると推察される。また、炭酸イオンを添加した系では pH > 8 の領域において K_d 値の減少が顕著に見られており、その考察を裏付けている。

発表では吸着データを対象としたモデル化、モンモリロナイトを対象とした TRLFS 分析試験を元に、表面化学種の評価も含めた今後の課題について議論を行う。

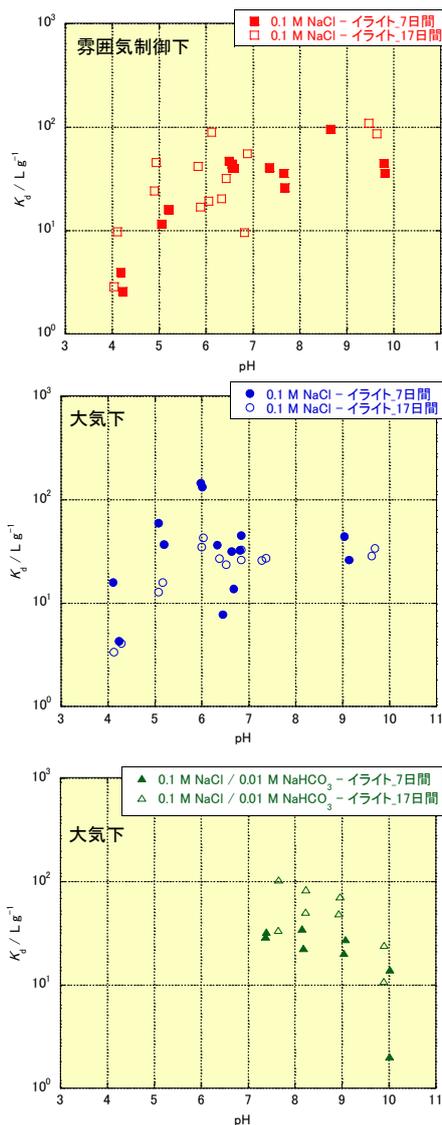


図 Eu のイライトに対する分配係数と pH の関係

本報告は、経済産業省平成23年度委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」において得られた成果の一部である。

【緒言】 硝酸酸性水溶液中で U(VI)を選択的に吸着する樹脂である polyvinylpoly-pyrrolidone (PVPP)を γ 線照射するとピロリドン環が開環し、多数の配位可能原子を有する構造に変化し、U(VI)の吸着性能が向上するだけでなく、新たに多くの金属イオンが吸着することが明らかになっている。本研究では、塩酸および硫酸中で PVPP に γ 線照射を行い、照射試料の硝酸溶液系での吸着特性を、硝酸中で照射した結果と比較検討した。

【実験】 PVPP (SIGMA-ALDRICH)を塩酸(最大 6mol/dm³(=M))および硫酸 (最大 4M) 中で、⁶⁰Co を線源として、室温、大気開放条件にて γ 線照射した(線量率：最大約 30kGy/h、照射時間：最大 100 時間)。吸着試験では、照射後の PVPP 0.25g、各種金属 10mM を含む 0.1~3M の硝酸水溶液(各 5cm³)と 25°Cで 24 時間接触させた。接触後、PVPP と溶液を分離して、溶液中の金属イオン濃度を ICP-AES を用い測定し、吸着前後のイオン濃度の差から分配比 K_d を算出した。

【結果および考察】照射試料の赤外線吸収(IR)スペクトルを図 1 に示す。塩酸および硫酸中で照射した試料では、硝酸中で照射した時に現れる 1730 と 1820 cm⁻¹ 付近の C=O 伸縮振動に由来するピークは見られず、未照射 PVPP とほとんど変化がないことが分かる。このことから、今回の塩酸および硫酸の照射条件では、PVPP はほとんど構造変化していないことが示唆される。各種条件で照射した PVPP の Pd(II)に対する吸着特性を図 2 に示す。未照射 PVPP は硝酸水溶液から Pd(II)を吸着し、3M 以上の硝酸中で照射した場合、低濃度領域の硝酸で吸着量が増加することがこれまでに明らかとなっている。IR スペクトルの結果から予想された通り、塩酸および硫酸中で照射した試料の吸着特性は未照射 PVPP とほぼ同じであった。今後は、より高線量での照射を行い、特に硝酸と同様に酸化性の酸である硫酸中での変化が生じるか否かについて検討する予定である。

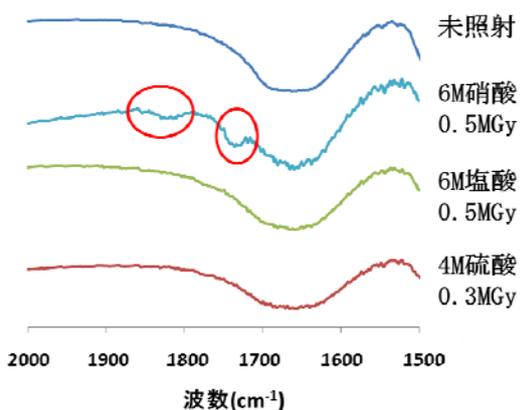


図 1 各種条件で照射した PVPP の IR スペクトル

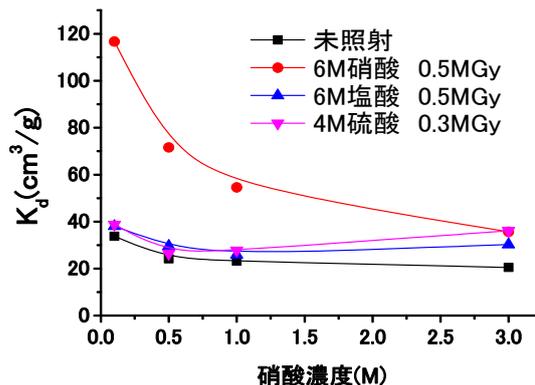
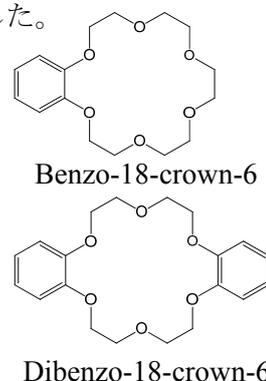


図 2 各種条件で照射した PVPP の硝酸中での Pd(II)に対する吸着特性

【緒言】ポリエーテル系大環状化合物であるクラウンエーテルは、酸素原子と炭素原子の組み合わせにより様々な内径を持つものが存在している。また、クラウンエーテルはその内径に応じて、金属イオンと錯体を形成することが知られており、これまでに種々の元素分離や同位体分離等に用いられてきた。本研究では Rb(I)や Ba(II)のイオンサイズと同様の内径を有する 18-crown-6 のうち、Benzo および Dibenzo-18-crown-6 をシリカ担持型ポリマーに化学結合させた樹脂に関し、塩酸および硝酸系における各種金属イオンの吸着データを取得した。これより、Benzo および Dibenzo 型の吸着特性の違いについて検討した。

【実験】バッチ法により各種金属イオンの吸着試験を行った。各種金属イオン 1mM を含む 0.1~9M 塩酸または硝酸水溶液各 3cm³ と Benzo-18-crown-6 (BC18) 樹脂または Dibenzo-18-crown-6 (DBC18) 樹脂 0.15g を混合し、温度を 25°C で一定として恒温振盪層にて 24 時間接触させた。その後固液分離を行い、溶液中の金属イオン濃度を ICP-AES または ICP-MS を用いて測定し、吸着特性を分配係数 K_d を用いて評価した。なお K_d の算出において、樹脂重量としてシリカを含めたものを用いた。



【結果】BC18 の塩酸および硝酸水溶液中での吸着特性を図 1、図 2 に示す。塩酸系では塩酸濃度が高いほど Fe(III)、Ba(II)、Sr(II)の K_d が大きくなり、強い吸着を示すことが分かった。また他の金属イオンに対してはほとんど吸着を示さなかった。塩酸系において 18-crown-6 の内径より小さな Fe(III)が良く吸着されたのは、Fe(III)が塩化物イオンと錯体を形成し、金属イオン単体ではなく金属錯体として吸着されたためであると考えられる。一方硝酸系では、硝酸濃度に関わらず Ag(I)に対して強い吸着を示すことが分かった。これはクラウンエーテルと金属イオンとの錯形成において、金属と配位子のソフトハード性が適当であったためである可能性がある。

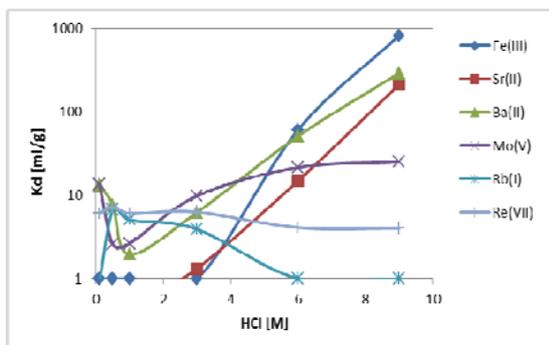


図 1 BC18 樹脂の塩酸系での吸着特性

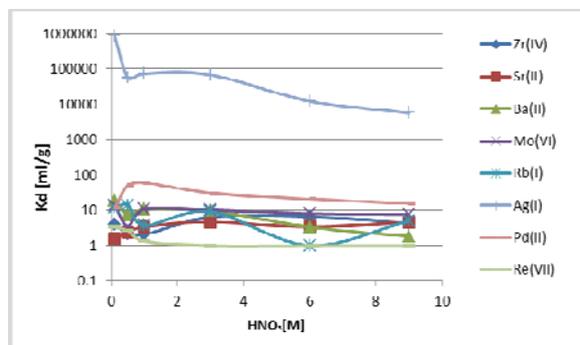


図 2 BC18 樹脂の硝酸系での吸着特性

【緒言】 環状尿素化合物は、硝酸酸性水溶液系における U(VI)への選択的沈殿剤としての可能性を有するが、その実用化のためには硝酸中での耐久性を把握する必要がある。ここでは、六員環の尿素化合物である 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone (DMPU)に対し、硝酸中での耐 γ 線性および耐熱性について検討した。

【実験】 γ 線照射は、1 mol·dm⁻³(=M) DMPU を含む水、0.1, 2 および 4 M 硝酸を、パイレックスガラス内で、⁶⁰Co を線源として室温、大気開放、最大 0.31 MGy (= 65 時間) の条件にて行った。加熱は、1 M DMPU を含む 2 および 4 M 硝酸を、最高 81 °C、最大 12 時間の条件にて行った。照射および加熱試料は、IR および ¹H NMR (400 MHz, 溶媒: D₂O) による分析を施し、その耐久性を評価した。

【結果および考察】 試料は当初全て無色透明であった。照射試料の外観は、水中および 0.1 M 硝酸では変化せず、2 M 硝酸では黄色に変色した。これに対し、4 M 硝酸では多量のガス発生と共に白色結晶が析出した。2 M 硝酸中で照射した試料の IR スペクトルは照射前のそれと殆ど同様であり、DMPU の耐 γ 線性は硝酸濃度の増加と共に急速に低下し、2 M 程度では安定であることがわかった。加熱試料においては、4 M 硝酸、70 °C では試験開始後に大量のガスが発生した。2 M 硝酸、81 °C では 10 時間加熱後の溶液から結晶が析出した。他の加熱条件では外観変化は認められなかった。その他の加熱条件の結果と併せ、DMPU の耐熱性は耐 γ 線性と同様、硝酸濃度の増加と共に急速に低下することがわかった。4 M 硝酸中で照射した試料から析出した結晶の ¹H NMR スペクトルを図 1 に示す。3.26 ppm のシグナルは、スペク

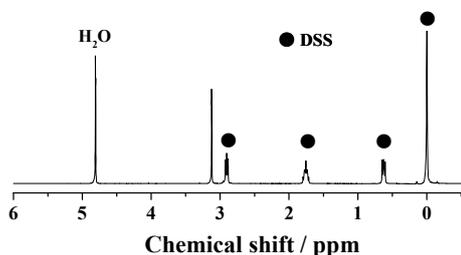


図 1 DMPU の γ 線照射により析出した結晶の¹H NMR スペクトル (4 M HNO₃, 0.30 MGy)

トルデータベースとの比較からマロン酸のメチレン基の水素と同定された。また、加熱試料から得られた結晶も同様の¹H NMR スペクトルを示した。以上より、DMPU は硝酸中での γ 線照射および加熱のいずれによっても、開環の後、マロン酸、メチルアミン、および CO または CO₂ が生成することが示唆された (図 2)。

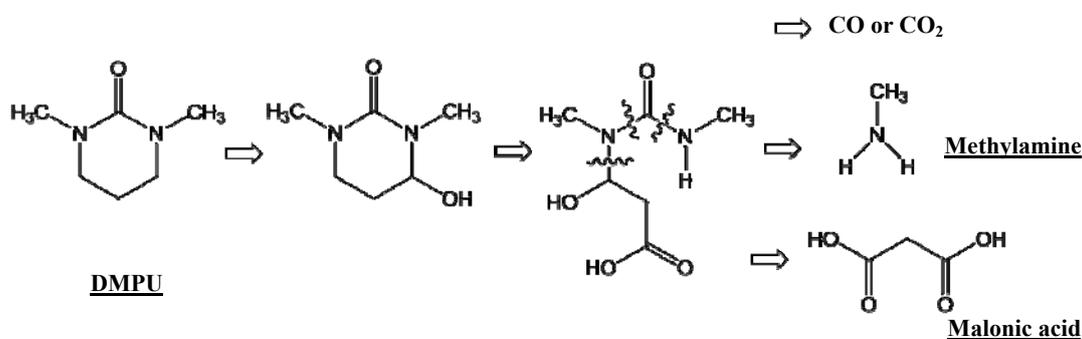


図 2 DMPU の硝酸中での γ 線照射および加熱による予想分解経路

【はじめに】理研仁科加速器研究センターでは、加速器技術を通じた社会貢献を目的として、⁶⁵Zn や ¹⁰⁹Cd などの精製ラジオアイソトープを日本アイソトープ協会の協力を経て有償で頒布している。2012年7月現在までの頒布実績は、⁶⁵Zn で 59 件、合計放射能 328.5 MBq, ¹⁰⁹Cd で 22 件、合計放射能 154 MBq である。¹⁰⁹Cd は、14 MeV の陽子ビームを用いて、¹⁰⁹Ag(*p,n*)¹⁰⁹Cd 反応によって製造されている。生成率は、0.08 MBq μA⁻¹ h⁻¹ である[1]。Sadeghi ら[2]は、¹⁰⁹Ag(*d,2n*)¹⁰⁹Cd 反応を用いることによって、より高い生成率で ¹⁰⁹Cd を製造できることを報告している。そこで、本研究では、重水素ビームを用いた ¹⁰⁹Cd 製造を試み、これまでの陽子ビームの結果と比較検討を行った。また、従来の ¹⁰⁹Cd の化学分離法では、放射性核種純度として約 0.1%の ⁶⁵Zn が不純物として含まれていた[1]。本研究では、化学分離法を改良し、⁶⁵Zn の除去を試みた。

【実験】理研 AVF サイクロトロンで 24 MeV に加速された重水素ビーム (5.4 μA) を用いて、¹⁰⁹Ag(*d,2n*)¹⁰⁹Cd 反応によって ¹⁰⁹Cd を製造した。標的には天然同位体組成の銀板(純度:99.99%, 厚さ:260 mg cm⁻² × 2) を用いた。照射後、Fig. 1 に示した化学分離スキームに従って ¹⁰⁹Cd を精製した。従来法[1]では、AgCl 沈殿をろ過後、2 M HCl 系陰イオン交換によって ¹⁰⁹Cd を精製していた。しかし、この HCl 濃度では、Cd, Zn ともに高い K_d 値を示すため、両者の相互分離が困難であった。そこで本研究では、Sadeghi ら[3]の化学分離法を参考とし、0.02 M HCl 系で陰イオン交換を行い、Cd と Zn の分離を行った。精製 ¹⁰⁹Cd の放射能及び放射性核種純度は、Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリー、また、比放射能及び化学的純度は、ICP-MS を用いて評価した。

【結果と考察】今回の重水素照射における ¹⁰⁹Cd の生成率は 0.24 MBq μA⁻¹ h⁻¹ で、従来のプロトン照射の約 3 倍であった。また、精製 ¹⁰⁹Cd 試料における ⁶⁵Zn の放射性核種純度は、<0.01%に低減することができた。¹⁰⁹Cd の比放射能は、90 MBq μg⁻¹であった。化学的不純物として、1 ppm を超えて検出された元素は、Na (3 ppm) のみであった。

【参考文献】

- [1] 金谷淳平ほか：第 55 回放射化学討論会 1P16, 長野市, 平成 23 年 9 月 20 日。
[2] M. Sadeghi *et al.*: J. Radioanal. Nucl. Chem. **281**, 619 (2009).
[3] M. Sadeghi *et al.*: Radiochim. Acta **97**, 113 (2009).

Production of Cd-109 for fee-based distribution using the RIKEN AVF cyclotron

KANAYA, J., HABA, H., TAKAHASHI, K., KAMBARA, T., WAKITANI, Y., YAMAMOTO, S., OHTSUBO, A.

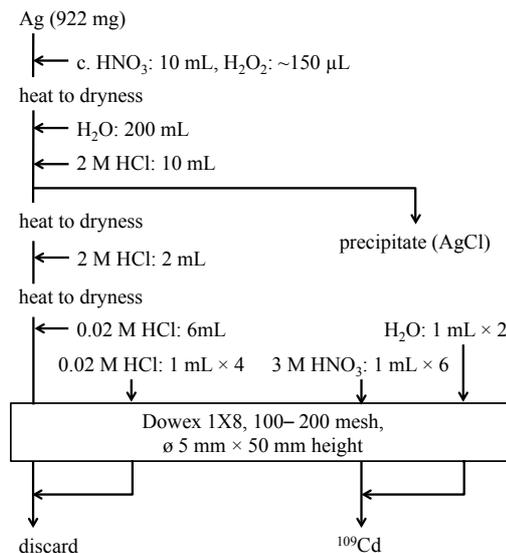


Fig. 1. Chemical separation procedure of ¹⁰⁹Cd from the Ag target.

【緒言】近年、生体微量元素の機能や微量元素欠乏による健康障害については、学問分野のみならず一般社会においても広く関心がもたれている。そのことは、どこのコンビニエンスストアに行っても、亜鉛や鉄などのミネラルを強化した栄養補助食品が多数販売されていることを見ても明らかである。微量元素欠乏症の中でも亜鉛欠乏は、その頻度が高く最も懸念されている。これまで、我々は、亜鉛欠乏餌および対照餌を用いてマウスを飼育することにより亜鉛欠乏マウスを得て、それらマウスの臓器・組織中の微量元素の定量を行い、対照マウスのそれと比較・検討してきた。その結果、成獣マウス（8週齢から一定期間亜鉛欠乏餌を与えたもの）の亜鉛濃度に関しては、骨、すい臓、および精巣においては対照マウスに比べて有意な低下が認められたが、他の臓器・組織については両群の間に有意な差は認められなかった。また、分析した全ての臓器・組織中のコバルト濃度は対照マウスに比べて有意に増加していた。

本研究では、亜鉛欠乏状態にあるマウスが亜鉛投与によって回復する際の微量元素濃度の変化について、投与される亜鉛の化学形の影響を受けるかどうかについて検討したので、その結果を報告する。

【実験】ICR系マウス（オス、8週齢）を五群に分け、一群には亜鉛欠乏餌と超純水を、また、別の一群には対照餌（亜鉛欠乏餌の原料に塩基性炭酸亜鉛を添加した飼料）と超純水を与えて2週間の飼育を行った。残りの三群については、亜鉛欠乏餌を与えて1週間の飼育を行った後、一群には上記と同じ対照餌を、他の二群にはグルコン酸亜鉛または硫酸亜鉛を用いて調製した対照餌を与えて1週間飼育した。その後、エーテル麻酔下で肝臓、すい臓および精巣を摘出し、それぞれ、HEPES緩衝液を用いてホモジナイズし、遠心分離法によりサイトゾル画分を分離した。なお、すい臓および精巣については、4個体分を1試料とした。

各試料を凍結乾燥して秤量した後、ポリエチレン袋に二重に封入して分析用試料とした。熱中性子照射は京都大学原子炉 Pn-1 にて6分間および Pn-2 にて4時間行い、非破壊にてガンマ線測定を行った。

【結果】 亜鉛濃度の変化を見る限りにおいては、いずれの化学形の亜鉛を投与した場合でも、亜鉛欠乏状態から順調に回復しているようであった。しかしながら、コバルト濃度の変化は、右図の肝臓についての結果に見られるように、亜鉛欠乏により一旦上昇したコバルト濃度は、1週間の亜鉛の投与では、完全には回復していないようであった。

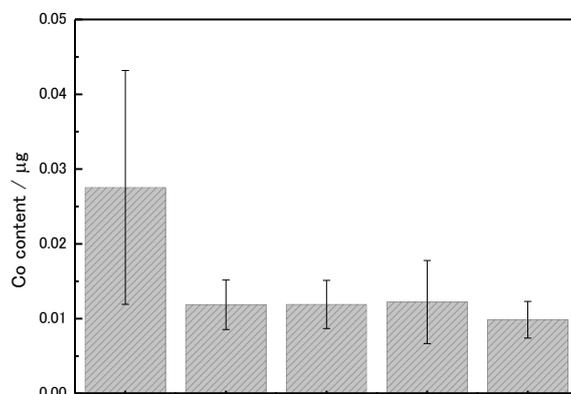


Fig. Cobalt content in cytosolic fraction of livers of various kinds of mice;
1: Zn-def. diet 2: Zn-def. diet + control diet 3: Zn-def. diet + ZnSO₄ included diet
4: Zn-def. diet + zinc gluconate 5: control diet